

ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE • BAND 28 • HEFT 5 • MÄRZ 1937

Die Analyse der Röntgenstrahlungsschwächung in Photoabsorption und Comptonstreuung

Von Hans Küstner und Hermann Trübstein

(Aus dem Laboratorium für Medizinische Physik der Universität Göttingen)

(Mit 5 Figuren)

I. Der Gang der Rechnung

Durchsetzt monochromatische Röntgenstrahlung der Wellenlänge λ Materie, so wird sie in dieser geschwächt. Dabei zerfällt die Schwächung (Koeffizient μ) in zwei Hauptanteile: in die Photoabsorption (Koeffizient τ), deren Energie sich in kinetische Energie von Photoelektronen und in Energie charakteristischer Sekundärstrahlung aufteilt, und in Streustrahlung (Koeffizient σ). Es gilt also

$$(1) \quad \mu = \tau + \sigma.$$

Seit Entdeckung des Comptoneffekts wissen wir nun, daß bei der Streuung zwei Formen zu unterscheiden sind: erstens die klassische Streuung, deren Koeffizient σ_0 von λ unabhängig ist; und zweitens die Comptonstreuung, deren Koeffizient σ_C wellenlängenabhängig ist. Für ihn gilt nach Compton die Beziehung

$$(2) \quad \sigma_C = \sigma_0 \cdot \frac{1}{1 + \frac{0,0484}{\lambda}} = \sigma_0 \cdot f(\lambda),$$

wenn λ in Ångströmeinheiten gemessen wird. Für sehr große Wellenlängen wird $\sigma_C \sim \sigma_0$. Die Comptonstreuung setzt sich ihrerseits aus zwei weiteren Anteilen zusammen, aus der Streuabsorption, und aus der Streustrahlung an freien Elektronen. Beide sind wellenlängenabhängig; nach Compton gilt für den Streuabsorptionskoeffizienten oder Rückstoßkoeffizienten

$$(3) \quad \sigma_E = \sigma_0 \cdot \frac{\frac{0,0242}{\lambda}}{\left[1 + \frac{0,0484}{\lambda}\right]^2};$$

der ihm entsprechende Energiebetrag tritt in kinetischer Energie von Rückstoßelektronen in Erscheinung. Für den Streustrahlungskoeffizienten gilt nach Compton

$$(4) \quad \sigma_S = \sigma_0 \cdot \frac{1 + \frac{0,0242}{\lambda}}{\left[1 + \frac{0,0484}{\lambda}\right]^2}.$$

Dabei ist

$$(5) \quad \sigma_C = \sigma_E + \sigma_S.$$

Welcher Bruchteil der Gesamtstrahlung auf klassische Streuung und welcher auf Comptonstreuung entfällt, hängt von der Atomnummer des durchstrahlten Materials und von der Wellenlänge ab. Vorläufig läßt sich hierüber quantitativ Genaues nicht aussagen. Sicher ist nur, daß die Comptonstreuung gegenüber der klassischen Streuung um so mehr ins Gewicht fällt, je leichtatomiger der Streustrahler und je kürzer die Wellenlänge ist. Wir wollen aber zwei Grenzfälle unterscheiden:

I. Es herrsche ganz überwiegend *klassische* Streuung. Dann gilt für die Schwächung

$$(6) \quad \mu \sim \tau + \sigma_0.$$

II. Es herrsche ganz überwiegend *Comptonstreuung*. Dann gilt:

$$(7) \quad \mu \sim \tau + \sigma_C = \tau + \sigma_E + \sigma_S.$$

Dividieren wir die vorstehenden Größen durch die Dichte ρ des schwächenden Mediums, so erhalten wir die Koeffizienten pro Masseneinheit.

Die quantitative Aufteilung des μ in τ , σ_0 , σ_E und σ_S ist für eine Reihe von Fragestellungen von größter Bedeutung, so z. B. für die Energiemessung der Röntgenstrahlen durch Ionisation in Gasen. Denn für die Trägerbildung kommt es auf die Kenntnis von τ und σ_E an.

Unsere Aufgabe besteht nun darin, aus der einzigen Größe, die wir messen können, nämlich μ , die anderen Größen zu bestimmen.

Wir gehen aus von der Annahme, daß für τ die Beziehung gelte:

$$(8) \quad \frac{\tau}{\rho} = C \cdot \lambda^n,$$

wo C und n Konstanten sind. Es mag sein, daß beim Fortschreiten von kurzen zu langen Wellen etwa zwischen der doppelten Frequenz der K -Kante und dieser selbst das n etwas kleiner wird. Wir erstrecken unsere Betrachtungen im folgenden aber nur auf leichtatomige Absorbenten, deren K -Kante so langwellig ist, daß wir in hinreichender Entfernung von dieser bleiben, so daß n als völlig konstant angesehen werden darf. Wir dürfen Gl. (8) also als erfüllt ansehen. Damit gehen unsere Gl. (6) und (7) für Fall I und II über in

$$(9) \quad \frac{\mu}{\rho} = C \cdot \lambda^n + \frac{\sigma_0}{\rho}$$

und

$$(10) \quad \frac{\mu}{\varrho} = C \cdot \lambda^n + \frac{\sigma_0}{\varrho} \cdot \frac{1}{1 + \frac{0,0484}{\lambda}} = C \cdot \lambda^n + \frac{\sigma_0}{\varrho} \cdot f(\lambda).$$

Für hinreichend lange Wellenlängen verschwindet in beiden Gleichungen rechts der zweite Summand gegen den ersten; es wird dann in beiden Fällen

$$(11) \quad \frac{\mu}{\varrho} \sim C \cdot \lambda^n,$$

und

$$(12) \quad \log \frac{\mu}{\varrho} = \log C + n \cdot \log \lambda$$

ist die Gleichung einer Geraden für die Variablen $\log \frac{\mu}{\varrho}$ und $\log \lambda$.

Demgegenüber ist bei leichtatomigen Absorbenten für kurze Wellenlängen der zweite Summand mit dem Koeffizienten σ_0 keineswegs zu vernachlässigen. Dies drückt sich dadurch aus, daß das beobachtete $\log \frac{\mu}{\varrho}$ in Abhängigkeit von $\log \lambda$ eine Kurve ergibt, die sich mit abnehmendem λ mehr und mehr über jene Gerade erhebt, die nun für $\lambda \rightarrow \infty$ die Asymptote an die logarithmische Schwächungskurve darstellt. Wir suchen nun die Werte C , n und σ_0 so zu bestimmen, daß die mit ihrer Hilfe nach (9) oder (10) berechneten Werte den beobachteten Kurvenverlauf so gut wie möglich wiedergeben.

Indem wir einem Teil der Ergebnisse vorgreifen, bemerken wir, daß dies mit Hilfe von (9) für die untersuchten Stoffe in keinem Falle möglich war. Damit ist entschieden, daß der Fall I reiner klassischer Streuung niemals beobachtet wurde. Demgegenüber gelang es mit Hilfe von (10) mit solcher Genauigkeit, daß wir den Schluß ziehen dürfen, daß es sich bei den vorliegenden Versuchen um reine Comptonstreuung handelte. Hieraus dürfen wir eine weitere wichtige Folgerung ziehen: da die Gl. (10) und damit auch Gl. (2) Gültigkeit besitzen, so dürfen wir annehmen, daß auch die Gl. (3) und (4) zu Recht bestehen, deren Summe (2) darstellt, und damit ist das beobachtete μ quantitativ in τ , σ_E und σ_S aufgeteilt.

Zur Lösung der Aufgabe trägt man zunächst in möglichst großem Maßstabe die beobachteten Einzelwerte von $\log \frac{\mu}{\varrho}$ gegen $\log \lambda$ auf und legt eine glatte Kurve hindurch. Man erkennt alsdann, welche Punkte offenbar mit größeren Meßfehlern behaftet sind. Unter den guten Beobachtungspunkten wählt man dann drei für bekannte Wellenlängen λ_k , λ_m und λ_l im kurzwelligen, mittleren

und langwelligen Teil des untersuchten Bereichs aus, denen die Meßwerte $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_k$, $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_m$ und $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_l$ zukommen. Für sie gelten dann die Beziehungen

$$(13) \quad \left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_k - \frac{\sigma_0}{\varrho} \cdot f(\lambda_k) = C \cdot \lambda_k^n = \left(\frac{\tau}{\varrho}\right)_k,$$

$$(14) \quad \left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_m - \frac{\sigma_0}{\varrho} \cdot f(\lambda_m) = C \cdot \lambda_m^n = \left(\frac{\tau}{\varrho}\right)_m,$$

$$(15) \quad \left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_l - \frac{\sigma_0}{\varrho} \cdot f(\lambda_l) = C \cdot \lambda_l^n = \left(\frac{\tau}{\varrho}\right)_l.$$

Logarithmieren gibt

$$(16) \quad \log \left[\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_k - \frac{\sigma_0}{\varrho} \cdot f(\lambda_k) \right] = \log C + n \cdot \log \lambda_k = \log \left(\frac{\tau}{\varrho}\right)_k,$$

$$(17) \quad \log \left[\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_m - \frac{\sigma_0}{\varrho} \cdot f(\lambda_m) \right] = \log C + n \cdot \log \lambda_m = \log \left(\frac{\tau}{\varrho}\right)_m,$$

$$(18) \quad \log \left[\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_l - \frac{\sigma_0}{\varrho} \cdot f(\lambda_l) \right] = \log C + n \cdot \log \lambda_l = \log \left(\frac{\tau}{\varrho}\right)_l.$$

Wir eliminieren C und n , indem wir die Differenz von (18) und (16) durch die Differenz von (18) und (17) dividieren, und erhalten

$$(19) \quad P = \frac{\log \lambda_l - \log \lambda_k}{\log \lambda_l - \log \lambda_m} = \frac{\log \left[\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_k - \frac{\sigma_0}{\varrho} \cdot f(\lambda_k) \right]}{\log \left[\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_l - \frac{\sigma_0}{\varrho} \cdot f(\lambda_l) \right]} \cdot \frac{\log \left[\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_l - \frac{\sigma_0}{\varrho} \cdot f(\lambda_l) \right]}{\log \left[\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_m - \frac{\sigma_0}{\varrho} \cdot f(\lambda_m) \right]},$$

wobei sich P allein aus den drei bekannten Wellenlängen ergibt. Aus (19) folgt

$$(20) \quad \left[\frac{\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_m - \frac{\sigma_0}{\varrho} \cdot f(\lambda_m)}{\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_l - \frac{\sigma_0}{\varrho} \cdot f(\lambda_l)} \right]^P = \frac{\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_k - \frac{\sigma_0}{\varrho} \cdot f(\lambda_k)}{\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_l - \frac{\sigma_0}{\varrho} \cdot f(\lambda_l)}$$

als Bestimmungsgleichung für σ_0/ϱ . Explizit läßt sich dies nicht darstellen. Hier hilft uns die Erfahrung: wie wir sehen werden, liegt für die hier untersuchten Stoffe σ_0/ϱ nahe 0,22. Wir setzen daher willkürlich ein s/ϱ fest, (zweckmäßigerweise gleich 0,22), und bilden die Differenz gegen das unbekannte σ_0/ϱ :

$$(21) \quad \frac{A}{\varrho} = \frac{\sigma_0}{\varrho} - \frac{s}{\varrho}.$$

Erfahrungsgemäß ist diese für unsere Stoffe im allgemeinen sehr klein. Wir dürfen sie daher im langwelligen Gebiete stets vernachlässigen, und für die beiden Nenner von (20) gilt dann

$$(22) \quad \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i - \frac{\sigma_0}{\rho} \cdot f(\lambda_i) = \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i - \left(\frac{s}{\rho} + \frac{A}{\rho}\right) \cdot f(\lambda_i) \sim \left[\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i - \frac{s}{\rho} \cdot f(\lambda_i)\right] = k_i.$$

Die Zähler von (20) gehen über in

$$(23) \quad \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_m - \frac{\sigma_0}{\rho} \cdot f(\lambda_m) = \left[\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_m - \frac{s}{\rho} \cdot f(\lambda_m)\right] - \frac{A}{\rho} \cdot f(\lambda_m) = k_m - \frac{A}{\rho} \cdot f(\lambda_m),$$

$$(24) \quad \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_k - \frac{\sigma_0}{\rho} \cdot f(\lambda_k) = \left[\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_k - \frac{s}{\rho} \cdot f(\lambda_k)\right] - \frac{A}{\rho} \cdot f(\lambda_k) = k_k - \frac{A}{\rho} \cdot f(\lambda_k).$$

Indem wir (22) bis (24) in (20) einsetzen, erhalten wir

$$(25) \quad \frac{A}{\rho} = \left[1 - \frac{k_i}{k_k} \cdot \left(\frac{k_m}{k_i}\right)^P \cdot \left\{1 - \frac{f(\lambda_m)}{k_m} \cdot \frac{A}{\rho}\right\}^P\right] \cdot \frac{k_k}{f(\lambda_k)}.$$

Wir berechnen A/ρ nun durch sukzessive Approximation: da der Subtrahend in der geschweiften Klammer immer nur die Größe einiger Prozent besitzt, vernachlässigen wir zunächst die geschweifte Klammer und finden so einen Näherungswert

$$(26) \quad \left(\frac{A}{\rho}\right)_1 = \left[1 - \frac{k_i}{k_k} \cdot \left(\frac{k_m}{k_i}\right)^P\right] \cdot \frac{k_k}{f(\lambda_k)}.$$

Indem wir dieses $\left(\frac{A}{\rho}\right)_1$ in die rechte Seite von (25) einsetzen, erhalten wir einen so genauen Wert für A/ρ , daß eine weitere Näherung durch abermaliges Einsetzen nichts mehr verbessert. Mit Hilfe von (21) ist das σ_0/ρ damit festgelegt.

Nunmehr sind auch die linken Seiten von (16) bis (18) bekannt. Indem man aus je zwei derselben die Differenz bildet, erhält man die Bestimmungsgleichungen für n :

$$(27) \quad \left\{ \begin{array}{l} n = \frac{\log\left(\frac{\tau}{\rho}\right)_i - \log\left(\frac{\tau}{\rho}\right)_k}{\log \lambda_i - \log \lambda_k}, \\ n = \frac{\log\left(\frac{\tau}{\rho}\right)_i - \log\left(\frac{\tau}{\rho}\right)_m}{\log \lambda_i - \log \lambda_m}, \\ n = \frac{\log\left(\frac{\tau}{\rho}\right)_m - \log\left(\frac{\tau}{\rho}\right)_k}{\log \lambda_m - \log \lambda_k}; \end{array} \right.$$

die Übereinstimmung der drei Einzelergebnisse auf einige Promille ist eine gute Kontrolle auf Rechenfehler; ihr Mittelwert liefert n .

Schließlich erhält man aus den Gl. (16) bis (18) drei Bestimmungsgleichungen für C :

$$(28) \quad \begin{cases} \log C = \log \left(\frac{\tau}{\varrho} \right)_k - n \cdot \log \lambda_k, \\ \log C = \log \left(\frac{\tau}{\varrho} \right)_m - n \cdot \log \lambda_m, \\ \log C = \log \left(\frac{\tau}{\varrho} \right)_l - n \cdot \log \lambda_l. \end{cases}$$

Auch hier könnte man das Mittel bilden. Da aber der Wert von $\frac{\sigma_0}{\varrho}$ auf $\left(\frac{\tau}{\varrho} \right)_k$ am stärksten, auf $\left(\frac{\tau}{\varrho} \right)_l$ am wenigsten Einfluß ausübt, so hat die erste dieser drei Gleichungen die geringste, die letzte die größte Zuverlässigkeit für die *Bestimmung von C*.

Wir zeigen den Gang der Rechnung an einer Meßreihe, auf die wir weiter unten eingehen werden (Unterhautzellgewebe + 7,7% H_2O als Absorbens). Als Wellenlängen und Meßwerte wurden gewählt:

$$\begin{aligned} \log \lambda_k &= -0,7898, & \log \left(\frac{\mu}{\varrho} \right)_k &= -0,755, \\ \log \lambda_m &= -0,2520, & \log \left(\frac{\mu}{\varrho} \right)_m &= -0,395, \\ \log \lambda_l &= +0,0429, & \log \left(\frac{\mu}{\varrho} \right)_l &= +0,243. \end{aligned}$$

Aus den Wellenlängen folgt mit Hilfe von (19)

$$P = 2,824.$$

Wählen wir $\frac{s}{\varrho} = 0,220$, so erhalten wir als erste Näherung mit Hilfe von (26)

$$\left(\frac{A}{\varrho} \right)_1 = 0,00213,$$

und durch Einsetzen in (25)

$$\frac{A}{\varrho} = 0,00230,$$

also

$$\frac{\sigma_0}{\varrho} = 0,2200 + 0,0023 = 0,2223.$$

Gehen wir von $\frac{s}{\varrho} = 0,225$ aus, so erhalten wir bzw.

$$\left(\frac{A}{\varrho} \right)_1 = -0,00257,$$

$$\frac{A}{\varrho} = -0,00278,$$

$$\frac{\sigma_0}{\varrho} = 0,2250 - 0,0028 = 0,2222,$$

also praktisch dasselbe. Eine weitere Näherung liefert in beiden Fällen für alle vier Dezimalen hinter dem Komma dieselben Werte.

Für n ergeben sich aus (27) die drei Werte

$$n = 3,018$$

$$n = 3,014$$

$$n = 3,022$$

$$\text{Mittel: } n = 3,018$$

Die Gl. (28) liefern bzw.

$$\log C = 0,055 ,$$

$$\log C = 0,0581,$$

$$\log C = 0,0573.$$

Aus den oben dargelegten Gründen wurde nur aus den letzten beiden das Mittel $\log C = 0,0577$ gebildet, aus dem $C = 1,142$ folgt.

Für μ/ρ erhält man also die Beziehung:

$$\frac{\mu}{\rho} = 1,142 \cdot \lambda^{3,018} + 0,2223 \cdot f(\lambda).$$

II. Die Auswertung von Messungen

Die Messungen wurden von van Look an H_2O und von Trübestein¹⁾ an den übrigen in Tab. 4 aufgeführten Stoffen ausgeführt, und zwar alle im hiesigen Laboratorium. Der letztere wird über die Meßmethoden und über die Zusammensetzung der Stoffe an anderer Stelle¹⁾ eingehender berichten. Hier sei nur folgendes erwähnt: als monochromatische Strahlung diente die reine $K_{\alpha\alpha'}$ -Strahlung von Elementen zwischen Zn und U, die nach dem Filterdifferenzverfahren von Küstner^{2), 3)} erzeugt wurde. Durch Verwendung einer Doglasröhre in Tutohaube konnte der die $K_{\alpha\alpha'}$ -Strahlung liefernde Sekundärstrahler dem Brennfleck soweit genähert werden, daß die Intensität etwa 20 mal so groß war wie bisher. Nur die Untersuchungen an Wasser wurden an einer älteren Monochromatoranlage mit großem Brennfleckabstand und geringerer Intensität durchgeführt. Zur Aufnahme der absorbierenden Stoffe wurden Küvetten verwandt, die den von Voges⁴⁾ beschriebenen ähnlich waren. Als Ein- und Austrittsfenster dienten 0,5 mm starke, von Mix & Genest bezogene Kohlemembranen, die zur Abdichtung im Vakuum mit Zaponlack durchtränkt worden waren. Es standen 5 Küvetten zur Verfügung, deren Länge d zwischen den Kohlemembranen zwischen 0,2 und 4 cm lag. Für jede derselben wurde d am Metallgehäuse an etwa 20 Stellen längs der Auflageflächen der Membranen bestimmt und das Mittel gebildet. Aus Wägungen vor und nach der

Füllung mit chemisch reinem Wasser ergab sich das Volumen v , und aus $v:d$ die Größe der Fläche F . Über die Genauigkeit gibt Tab. 1 Aufschluß.

Tabelle 1
Berechnung der Küvettenfläche F aus Messung der Länge d
und des Volumens v

Küvette Nr.	Gemessene Länge d in cm	Gemessenes Volumen v in cm ³	Berechnete Fläche F in cm ²
I	3,996 ± 0,1 ^{0/100}	49,953 ± 0,3 ^{0/100}	12,51 ± 0,4 ^{0/100}
II	2,007 ± 0,2 ^{0/100}	25,88 ± 0,6 ^{0/100}	12,50 ± 0,8 ^{0/100}
III	1,014 ± 0,4 ^{0/100}	12,735 ± 2,0 ^{0/100}	12,51 ± 2,4 ^{0/100}
IV	0,4942 ± 0,8 ^{0/100}	6,546 ± 2,0 ^{0/100}	13,24 ± 2,8 ^{0/100}
V	0,2050 ± 2,0 ^{0/100}	2,562 ± 4,0 ^{0/100}	12,50 ± 6,0 ^{0/100}

Die Masse m der absorbierenden Substanz wurde durch Wägung vor und nach Füllung der Küvetten bestimmt. Da somit

$$(29) \quad \frac{m}{F} = \rho \cdot d$$

bekannt war, konnte die Dichte ρ angegeben werden; aus der Messung von J und J_0 ergab sich gemäß

$$(30) \quad \frac{J}{J_0} = e^{-\mu d}$$

das μd und mit Hilfe von (29) das μ/ρ . Bei der Beobachtung von J_0 wurden zwei Kohlemembranen in den Strahlengang gebracht, die gegen diejenigen der Küvette hinsichtlich ihrer Absorption genau abgeglichen worden waren.

Für die Wahl der untersuchten Stoffe waren medizinische Be-
lange maßgebend. Für unsere Aufgabe der Analyse der Schwächungs-
kurve spielt das keine Rolle; von Interesse ist höchstens, in welcher

Tabelle 2
Prozentgehalt der untersuchten Stoffe an elementaren Bestandteilen

Element	Quergestr. magerer Muskel	Blut	H ₂ O	Triolein C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆	Menschliches Fett
H	10,27	10,14	11,1	11,8	11,9 bis 11,8
C	12,37	11,88	—	77,3	77,1 bis 77,17
N	3,59	3,74	—	—	—
O	72,77	73,32	88,9	10,9	11,11 bis 11,05
Summe	99,00	99,08	100,0	100,0	100,1 bis 100,0
Rest	1% Asche	vgl. Tab. 3	—	—	—

Beziehung die ermittelten Konstanten C , n und σ_0/ρ zum Prozentgehalt an elementaren Bestandteilen der Stoffe stehen (Tab. 2). Ausführliches hierüber gibt Trübestein¹⁾. Der magere, quergestreifte Muskel enthielt seinen normalen Gehalt an Saft. Das Blut war durch Zusatz von etwa 0,4% Ammoniumoxalat (CO_2NH_4)₂ ungerinnbar gemacht, das vermöge seines leichtatomigen Aufbaues keinen Einfluß auf das Ergebnis hatte. Für die Photoabsorption des Blutes spielt der Gehalt schweratomiger Bestandteile (Tab. 3), obgleich er kaum 1 Gewichtsprozent beträgt, eine Rolle, da die Photoabsorption etwa mit der dritten Potenz der Atomnummer ansteigt: die schweratomigen Bestandteile machen über 13% der gesamten Photoabsorption aus. Das Triolein enthielt, nach einer spektroskopischen Untersuchung im Göttinger Mineralogischen Institut, Spuren von Mg und Al, die aber so gut wie bedeutungslos waren. Es wurde untersucht, weil es in seiner elementaren Zusammensetzung fast vollkommen dem menschlichen Fett gleicht, dessen Bestandteile entsprechend der letzten Spalte von Tab. 2 schwanken können. — Unterhautzellgewebe setzt sich aus Bindegewebe, Wasser und Fett zusammen.

Tabelle 3
Prozentgehalt an schweratomigen Bestandteilen im Blut

Element	Gewichtsprozente
Na	0,33
Mg	0,002
P	0,01
S	0,13
Cl	0,34
K	0,02
Ca	0,01
Fe	0,08
Summe	0,92

Da für Bindegewebe keine genaue Elementaranalyse vorliegt, so können keine Angaben über den Prozentgehalt seiner Bestandteile gemacht werden. Der Wassergehalt des Unterhautzellgewebes ist bei fetten Individuen meist gering, bei mageren meist hoch; er kann beim Gesunden bis etwa 42%, beim Kranken bis 71% betragen. Es wurden daher zwei Proben untersucht, deren eine 42% H_2O und deren andere 7,7% H_2O enthielt. Wie wir sehen werden (Tab. 5), verläuft in der Tat die Schwächungskurve des wasserarmen Unterhautzellgewebes dicht an der des Trioleins, die des wasserreichen nahe der des Wassers.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 4 und 5 und in den Figg. 1 und 2 niedergelegt. Tab. 4 enthält die aus den Schwächungs-

Tabelle 4

Die aus den Schwächungsmessungen berechneten Werte C , n und σ_0/ρ sowie die Dichten

Absorbierender Stoff	Dichte	Formel	C	n	σ_0/ρ
Quergestreifter Muskel	1,079	A	2,744	3,297	0,2179
Blut	1,050	B	2,700	3,200	0,2200
H ₂ O	1,000	C	2,500	3,200	0,2200
Unterhautzellgewebe + 42% H ₂ O	1,012	D	2,0165	2,964	0,2153
Unterhautzellgewebe + 7,7% H ₂ O	0,924	E	1,142	3,018	0,2223
Triolein	0,916	F	1,110	3,211	0,2203

messungen nach dem oben beschriebenen Verfahren berechneten Konstanten C , n und σ_0/ρ sowie die Dichtebestimmungen. Wie man erkennt, liegen alle Werte von σ_0/ρ in der Tat sehr nahe bei 0,22, so daß es berechtigt war, bei der sukzessiven Approximation diesen Wert in (21) einzuführen. Vergleichen wir demgegenüber die Photoabsorptionskoeffizienten pro Masseneinheit bei verschiedenen Stoffen für dieselbe, beliebige Wellenlänge, so kürzt sich in erster Näherung

das λ^n in Gl. (8), und die Werte von τ/ρ verhalten sich etwa wie die Werte von C . Diese wachsen aber, nach Tab. 4, von Triolein bis Muskel auf das fast $2\frac{1}{2}$ fache an. Wie der Vergleich mit Tab. 2 lehrt, genügt es, die im Triolein enthaltenen 77,3% Kohlenstoff (6) durch Sauerstoff (8) zu ersetzen, wie dies beim Wasser der Fall ist, um ein mehr als 100% größeres τ/ρ zu erhalten.

In Tab. 5 sind die beobachteten Werte von μ/ρ denjenigen gegenübergestellt, die mit Hilfe der Werte für C , n und σ_0/ρ aus Tab. 4 gemäß Gl. (10) berechnet wurden. In jedem Einzelfall sind die prozentischen Unterschiede Δ zwischen Beobachtung und Berechnung angegeben. Die vorletzte Zeile gibt die

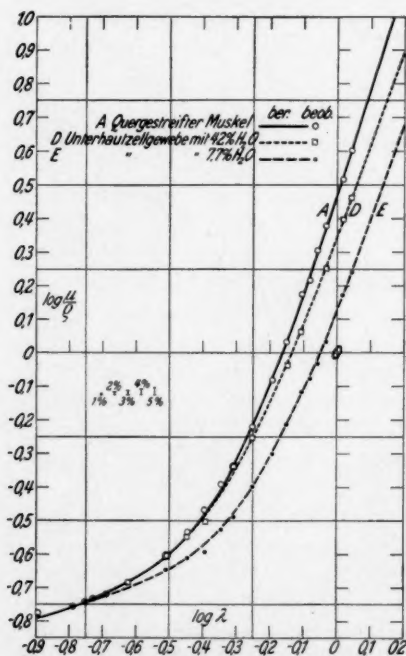


Fig. 1.

Fehlergrenzen; diese sind aber zu ungünstig, da sie auch die durch Zufälligkeiten herausfallenden Einzelpunkte berücksichtigen. Ein zutreffenderes Bild von der Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung gibt der prozentische mittlere Beobachtungsfehler ε , der in der letzten Zeile aufgeführt ist und nur bei Wasser $\pm 4,6\%$ beträgt, sonst aber überall $\leq \pm 3\%$ ist. Die Werte für Blut und für quer-gestreiften Muskel liegen so nahe beieinander, daß der Versuch gemacht wurde, für den Muskel die für Blut gültige Formel B anzuwenden; man erkennt aber, daß dann die Fehler größer werden ($\varepsilon = \pm 2,6\%$ für B gegenüber $\pm 2,0\%$ bei A). Immerhin unter-

scheiden sich die Schwächungskurven für Muskel und Blut so wenig, daß in Fig. 1 nur die Kurve für Muskelgewebe aufgenommen wurde: würde man auch diejenige für Blut eintragen, so verlief sie überall noch innerhalb der die Meßpunkte für Muskelgewebe kennzeichnenden Kreise. Ebenso wurde die Kurve für Triolein in Fig. 1 weggelassen: im langwelligen Gebiete deckt sie sich mit der Kurve E für Unterhautzellgewebe mit $7,7\%$ H_2O ; im Bereiche mittlerer Wellenlängen verläuft sie einige Prozent unter dieser und geht im kurzwelligen Gebiet wieder in sie über. Die Schwächungskurve für Wasser zeigt Fig. 2. Die recht gute Übereinstimmung zwischen den berechneten Kurven und den Beobachtungswerten geht auch aus Fig. 1 hervor. Was in der logarithmischen Darstellung ein Fehler von 1, 2 ... 5% ausmacht, ist in dem einen Felde angegeben. Die kurvenmäßige Wiedergabe läßt deutlich erkennen, daß die Beobachtungswerte bei $\log \lambda = -0,397$ besonders stark streuen und daher weniger zuverlässig sind. Abgesehen hiervon liegen alle Meß-

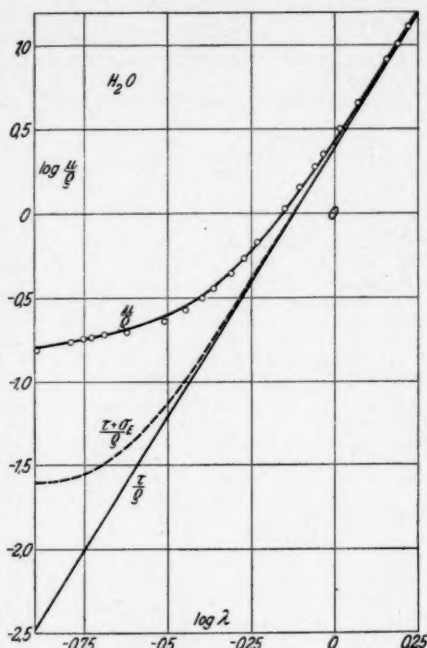


Fig. 2

Ta-

Beobachtete und berechnete Werte von μ/ρ ;

Abs. Stoff:		Quergestreifter Muskel					Blut			Wasser		
Sek.-Strahler	$\lambda_{aa'}$ in ÅE	beob.	ber. (A)	$\Delta\%$	ber. (B)	$\Delta\%$	beob.	ber. (B)	$\Delta\%$	beob.	ber. (C)	$\Delta\%$
U	0,1279	0,1675	0,1626	+2,9	0,1634	+2,5	0,1633	0,1634	0,0	0,1565	0,1632	-4,1
Bi	0,1623	0,1755	0,1761	-0,3	0,1776	-1,2	0,1752	0,1776	-1,4	0,1740	0,1769	-1,6
Hg	0,1765	0,1814	0,1815	0,0	0,1832	-1,0	0,1825	0,1832	-0,3	0,1824	0,1824	0,0
Pt	0,1868	0,1855	0,1853	+0,1	0,1873	-1,0	0,1868	0,1873	-0,3	0,1857	0,1863	-0,3
Re	0,2045	0,1903	0,1913	-0,5	0,1968	-3,3	0,1906	0,1968	+2,1	0,1929	0,1936	-0,4
Yb	0,2378	—	—	—	—	—	0,2043	0,2102	-2,9	0,1993	0,2082	-4,3
Sm	0,3099	0,2494	0,2477	+0,5	0,2539	-1,8	0,2504	0,2539	-1,3	0,2318	0,2492	-6,8
Ce	0,3580	0,2929	0,2865	+2,1	0,2945	-0,5	0,3056	0,2945	+3,6	0,2693	0,2872	-6,3
Cs	0,4011	0,3419	0,3308	+3,2	0,3411	+0,2	0,3544	0,3411	+3,8	0,3140	0,3305	-4,9
J	0,4340	—	—	—	—	—	—	—	—	0,3592	0,3708	-3,2
Te	0,4519	0,4074	0,3984	+2,2	0,4110	-0,9	0,4234	0,4110	+3,0	—	—	—
Sn	0,4911	0,4620	0,4630	0,0	0,4774	-3,1	0,4877	0,4774	+2,1	0,4390	0,4572	-3,9
Cd	0,5354	—	—	—	—	—	—	—	—	0,5390	0,5408	-0,3
Ag	0,5597	0,6045	0,6074	-0,5	0,6240	-3,3	0,6290	0,6240	+0,8	—	—	—
Pd	0,5857	—	—	—	—	—	—	—	—	0,6765	0,6636	+2,0
Ru	0,6433	0,8298	0,8446	-1,8	0,8606	-3,6	0,8800	0,8606	+2,2	—	—	—
Mo	0,7092	1,081	1,090	-0,8	1,105	-2,2	1,112	1,105	+0,6	1,066	1,039	+2,6
Zr	0,7460	1,498	1,445	+2,9	1,455	+3,0	1,455	1,455	0,0	1,426	1,363	+4,6
Y	0,8294	1,651	1,690	-2,4	1,692	-2,4	1,631	1,692	-3,7	—	—	—
Sr	0,8758	2,026	1,981	+2,2	1,975	+2,6	1,955	1,975	-1,0	1,898	1,856	+2,3
Rb	0,9250	2,398	2,320	+3,2	2,311	+3,8	2,257	2,311	-2,4	2,253	2,157	+3,9
Br	1,0389	3,286	3,323	-1,1	3,260	+0,8	3,167	3,260	-2,9	3,180	3,034	+4,8
Se	1,1037	4,011	4,010	0,0	3,914	+2,2	3,782	3,914	-3,4	—	—	—
As	1,1747	—	—	—	—	—	4,713	4,731	-0,3	4,538	4,401	+3,1
Zn	1,4333	—	—	—	—	—	8,544	8,763	-2,5	8,215	8,138	+0,9
Cu	1,5386	—	—	—	—	—	—	—	—	10,15	10,13	0,0
Ni	1,6558	—	—	—	—	—	—	—	—	12,96	12,77	+1,5
Co	1,7866	—	—	—	—	—	—	—	—	15,70	15,86	-1,0
Fehlergrenzen in %				±3,2		±3,8		±3,7		±6,8		
Mittlerer Beob.-Fehler %				±2,0		±2,6		±2,5		±4,6		

punkte innerhalb einer Fehlergrenze von einigen Prozent. Etwas größere Abweichungen finden sich beim Wasser (Fig. 2). Wasser wurde aber als einziger der hier behandelten Stoffe an einer alten Anordnung untersucht, bei der die Intensität der monochromatischen Strahlung viel geringer und daher auch die Meßgenauigkeit etwas kleiner war. Abgesehen von zwei Einzelwerten liegen aber auch hier alle Abweichungen innerhalb $\pm 5\%$.

Im Hinblick auf den elementaren Aufbau der untersuchten Stoffe ist es interessant, daß einerseits die Kurve *E* (Fig. 1) für wasserarmes, also fettreiches Unterhautzellgewebe sehr nahe derjenigen für Triolein verläuft, das nach Tab. 2 in seiner Zusammen-

belle 5

die Unterschiede in %, sowie die Streukoeffizienten

Unterhautzellgewebe mit 42% H ₂ O			Unterhautzellgewebe mit 7,7% H ₂ O			Triolein			Streukoeffizienten		
beob.	ber. (D)	Δ %	beob.	ber. (E)	Δ %	beob.	ber. (F)	Δ %	σ_C/σ_0	σ_E/σ_0	σ_S/σ_0
—	0,1608	—	0,1638	0,1638	0,0	—	0,1615	—	0,726	0,0992	0,627
—	—	—	0,1759	0,1759	0,0	0,1774	0,1728	+2,6	0,770	0,0884	0,682
—	0,1798	—	0,1806	0,1807	0,0	—	0,1772	—	0,785	0,0844	0,700
—	—	—	0,1863	0,1838	+1,3	0,1842	0,1800	+2,3	0,794	0,0816	0,712
—	—	—	0,1915	0,1895	+1,0	—	—	—	0,809	0,0776	0,731
0,2078	0,2078	0,0	—	0,1999	—	0,1882	0,1942	-3,2	0,831	0,0701	0,761
0,2499	0,2490	+0,3	0,2268	0,2258	+0,4	0,2115	0,2164	-2,7	0,865	0,0585	0,806
0,2828	0,2859	-1,1	0,2400	0,2474	-3,1	0,2276	0,2352	-3,3	0,881	0,0525	0,828
0,3156	0,3266	-3,4	0,2558	0,2707	-5,8	0,2500	0,2555	-2,2	0,892	0,0480	0,844
—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,899	0,0452	0,854
—	—	—	0,2983	0,3049	-2,2	—	—	—	0,903	0,0438	0,859
0,4576	0,4411	+3,7	0,3257	0,3359	-3,0	0,3067	0,3137	-2,3	0,910	0,0408	0,869
—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,917	0,0378	0,879
0,5586	0,5590	-0,1	0,4030	0,4028	0,0	0,3750	0,3750	0,0	0,920	0,0366	0,883
—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,923	0,0353	0,888
—	—	—	0,5017	0,5086	-1,4	—	—	—	0,930	0,0325	0,897
0,9233	0,9464	-2,4	0,6143	0,6131	+0,2	0,5810	0,5744	+1,2	0,936	0,0299	0,906
1,1554	1,1889	-2,8	0,7491	0,7613	-1,6	—	0,7196	—	0,942	0,0273	0,915
—	—	—	0,8385	0,8597	-2,4	0,7753	0,8168	-5,3	0,945	0,0261	0,919
—	—	—	0,9273	0,9762	-6,0	—	—	—	0,948	0,0249	0,923
1,787	1,805	-1,0	1,075	1,104	-2,6	1,038	1,072	-3,3	0,950	0,0237	0,926
2,499	2,464	+1,4	1,485	1,496	-0,7	1,476	1,465	+0,8	0,955	0,0213	0,934
2,911	2,908	+0,1	1,750	1,750	0,0	1,737	1,736	0,0	0,958	0,0201	0,938
—	—	—	—	2,071	—	—	2,074	—	0,960	0,0190	0,941
—	6,070	—	—	3,601	—	—	3,743	—	0,967	0,0158	0,951
—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,969	0,0148	0,954
—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,971	0,0138	0,957
—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,973	0,0129	0,960
		$\pm 3,7$			$\pm 6,0$			$\pm 5,3$			
		$\pm 2,6$			$\pm 2,7$			$\pm 3,0$			

setzung dem menschlichen Fett entspricht, und daß andererseits die Kurve D für wasserreiches Unterhautzellgewebe der Kurve A recht nahegerückt ist, die sich nach Tab. 5 nur wenig von der des Wassers unterscheidet.

Auffällig ist, daß im kurzwelligen Gebiete die Schwächungskurven für alle Stoffe fast genau denselben Wert annehmen. Das kommt daher, daß hier das τ/ρ nur noch einige wenige Prozent des μ/ρ ausmacht, so daß wir es hier fast mit reiner Comptonstreuung zu tun haben. Hier geht Gl. (10) nahezu über in

$$(31) \quad \frac{\mu}{\rho} \sim \frac{\sigma_0}{\rho} \cdot f(\lambda),$$

und σ_0/ρ ist nach Tab. 4 für alle Stoffe fast gleich.

Es möge nun für Wasser als Beispiel die weitere Unterteilung der Comptonstreuung in σ_E/ρ und σ_S/ρ gemäß Gl. (3) und (4) durchgeführt werden. Das Ergebnis zeigt Fig. 2. Alles unter der Geraden entspricht reiner Photoabsorption; alles zwischen dieser und der gestrichelten Kurve $\frac{\tau + \sigma_E}{\rho}$ entspricht reiner Streuabsorption; und alles zwischen der gestrichelten und der μ/ρ -Kurve entspricht reiner Comptonscher Streustrahlung.

In der logarithmischen Darstellung der Fig. 2 verläuft die Kurve für $\frac{\tau + \sigma_E}{\rho}$ bei kurzen Wellenlängen horizontal. Verfolgen wir ihren Verlauf mit Hilfe der

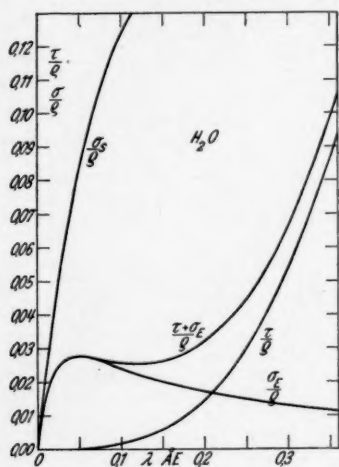


Fig. 3

Konstanten der Tab. 4 weiterhin rechnerisch bis $\lambda = 0$, so erhalten wir (in nichtlogarithmischer Darstellung) die Kurven der Fig. 3.

Man erkennt, daß $\frac{\tau + \sigma_E}{\rho}$ für etwa $\lambda = 0,12 \text{ \AA}$ durch ein Minimum geht, wieder zu einem Maximum ansteigt, das bei etwa $\lambda = 0,0484 \text{ \AA}$ liegt, und dann zu Null abfällt. Das Minimum entsteht durch Überlagerung von τ/ρ und σ_E/ρ ; τ/ρ nimmt mit der 3,2fachen Potenz der Wellenlänge ab; σ_E/ρ steigt mit sinkender Wellenlänge aber an. Erst nachdem τ/ρ gegen σ_E/ρ verschwindend klein geworden ist, erreicht σ_E/ρ bei $\lambda = 0,0484 \text{ \AA}$ sein Maximum. Zum Vergleich sind auch die Werte von σ_S/ρ ein-

getragen; im Gebiete des Minimums und des Maximums von $\frac{\tau + \sigma_E}{\rho}$ sind sie diesem gegenüber recht groß.

III. Berechnung der Konstanten der Leichtelemente aus denen der Verbindungen

1. σ_0/ρ . Wir fanden bei allen untersuchten Stoffen für σ_0/ρ fast genau den gleichen Wert 0,22 (Tab. 4), während nach der klassischen Theorie bekanntlich 0,20 zu erwarten wäre. Nun geht aber aus Tab. 2 hervor, daß alle untersuchten Stoffe etwa 10 bis

12 Gewichtsprozent Wasserstoff enthalten. Wir wollen sehen, ob dieser das σ_0/ρ von 0,20 auf 0,22 heraufdrückt.

Der Massenschwächungskoeffizient ist unabhängig vom Aggregatzustand. Wir dürfen also mit dem gasförmigen Zustande rechnen und dann für verschiedene Gase bei gleicher Temperatur und gleichem Druck die Dichte ρ proportional dem Molekulargewicht setzen. Ferner dürfen wir die klassische Streuung proportional der Elektronenzahl im Atom setzen. Wir erhalten dann für die Elektronenzahl pro Molekulargewicht bei

$$\text{Wasserstoff: } \frac{2 \cdot 1}{2 \cdot 1,008} = 0,9920;$$

$$\text{Sauerstoff: } \frac{2 \cdot 8}{2 \cdot 16} = 0,5000;$$

$$\text{Wasser: } \frac{2 + 8}{1 \cdot 1,008 + 16} = 0,5550.$$

Hieraus folgt für das Verhältnis der klassischen Massenstreu-
koeffizienten:

$$\frac{\left(\frac{\sigma_0}{\rho}\right)_{\text{H}_2}}{\left(\frac{\sigma_0}{\rho}\right)_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,9920}{0,5550} = 1,7874;$$

$$\frac{\left(\frac{\sigma_0}{\rho}\right)_{\text{O}_2}}{\left(\frac{\sigma_0}{\rho}\right)_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,5000}{0,5550} = 0,90090.$$

Da wir für H_2O nach Tab. 4 $\sigma_0/\rho = 0,220$ fanden, so ergibt sich:

$$(32) \quad \begin{cases} \left(\frac{\sigma_0}{\rho}\right)_{\text{H}_2} = 0,220 \cdot 1,7874 = 0,3931; \\ \left(\frac{\sigma_0}{\rho}\right)_{\text{O}_2} = 0,220 \cdot 0,901 = 0,1982. \end{cases}$$

Letzteres ist also in der Tat auf 0,9% gleich 0,200, und für H_2 erhalten wir etwa den doppelten Wert.

2. $C = K \cdot Z^m$. Wir wollen nun aus Wasser und Triolein, die von den untersuchten Stoffen die am genauesten definierte Zusammensetzung aufweisen, berechnen, wie sich der Faktor C der Photoabsorption mit der Atomnummer Z ändert. Nach Tab. 4 sind die Exponenten n für beide Stoffe so ähnlich, daß wir mit ihrem Mittelwerte 3,205 rechnen dürfen. Unter Berücksichtigung der elementaren Prozentgehalte p (Tab. 2) liefert die bekannte Formel von Benoist⁵⁾:

$$(33) \quad \frac{\mu}{\rho} = \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_1 \cdot p_1 + \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_2 \cdot p_2 + \dots$$

gemeinsam mit unseren Meßwerten der Tab. 4 den auf Photoabsorption entfallenden Anteil von Wasser:

$$\left(\frac{\tau}{\varrho}\right)_{\text{H}_2\text{O}} = K \cdot \lambda^{3,205} \cdot [0,111 + 0,889 \cdot 8^m] = 2,500 \cdot \lambda^{3,205}$$

und für Triolein:

$$\left(\frac{\tau}{\varrho}\right)_{\text{Tr}} = K \cdot \lambda^{3,205} \cdot [0,118 + 0,773 \cdot 6^m + 0,109 \cdot 8^m] = 1,110 \cdot \lambda^{3,205}.$$

Indem wir die zweite Gleichung durch die erste dividieren, erhalten wir als Bestimmungsgleichung für m :

$$8^m \cdot 0,7145 - 6^m \cdot 1,932 - 0,1718 = 0.$$

Der letzte Summand entspricht der Photoabsorption des H_2 . Da $m \sim 3,5$ ist, so dürfen wir ihn gegen die beiden ersten vernachlässigen und erhalten:

$$(34) \quad m = \frac{\log \frac{1,932}{0,7145}}{\log \frac{8}{6}} = 3,46.$$

Hiermit folgt aus der Gleichung für

$$\text{Wasser: } K = 0,00209,$$

$$\text{Triolein: } K = 0,00211.$$

Rechnen wir mit dem Mittel, so erhalten wir für leichtatomige Absorbenten:

$$(35) \quad \frac{\tau}{\varrho} = 0,00210 \cdot Z^{3,46} \cdot \lambda^{3,205}.$$

Hieraus folgt für die Elemente:

$$(36) \quad \begin{cases} \text{Kohlenstoff (6)} & \dots & C_C = 1,0342, \\ \text{Stickstoff (7)} & \dots & C_N = 1,7632, \\ \text{Sauerstoff (8)} & \dots & C_O = 2,7983. \end{cases}$$

Wir prüfen nun die Zuverlässigkeit dieser Konstanten, indem wir mit ihrer Hilfe entsprechend den Tabellen 2—4 das τ/ϱ für Blut berechnen. Wir erhalten dann für die elementaren Bestandteile die in Tab. 6 zusammengestellten Werte für $p \cdot Z^{3,46}$. Nach Multiplikation mit 0,00210 folgt für Blut

$$C = 2,59,$$

während die Auswertung der Messungen direkt 2,70 ergab. Hierbei ist zu bedenken, daß einerseits die Prozentgehalte an Elementen von Na bis Fe nur Mittelwerte zwischen zwei Grenzen darstellen, und daß andererseits die Photoabsorptionskoeffizienten für diese Elemente willkürlich ebenfalls nach der Formel (35) berechnet

Tabelle 6.

Anteil der leichten und schweren Atome an der Photoabsorption von Blut

Element	$p \cdot Z^{0,46}$	
H	0,10	} 1066,67
C	58,55	
N	31,32	
O	976,70	
Na	13,27	} 164,29
Mg	0,11	
P	0,74	
S	15,17	
Cl	63,80	
K	5,30	
Ca	3,20	
Fe	62,70	
Zusammen:	1230,96	

wurden, was eine recht grobe Extrapolation ist. Ihr Anteil an der gesamten Photoabsorption beträgt immerhin 13,3%. Schon geringe Abweichungen des Prozentgehaltes und des Schwächungsgesetzes für die Elemente Na bis Fe vermögen also die Differenz von -4,1% zu erklären. Die Übereinstimmung darf im Hinblick darauf als befriedigend angesehen werden.

IV. Berechnung des Schwächungsgesetzes für Luft

1. Die Zusammensetzung der trockenen atmosphärischen Luft ist nach den Internat. Critical Tables⁶⁾:

$$(37) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \text{N (7)} & 0,75400, \\ \text{O (8)} & 0,23204, \\ \text{A (18)} & 0,01293. \end{array} \right.$$

Wasserstoff, Kohlenstoff und die anderen Edelgase sind in so geringen Mengen vertreten, daß sie für die Schwächung keine Rolle spielen. Wohl aber fällt A(18) ins Gewicht.

2. Das Schwächungsgesetz für Argon (18). Messungen an A wurden im kurzwelligen Gebiete von Schocken⁷⁾ und im langwelligen von Woernle⁸⁾ mit spektral zerlegter Strahlung ausgeführt. Gehen wir von den Werten

$$\begin{aligned} \lambda_k &= 0,121, & \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_k &= 0,302, \\ \lambda_m &= 0,398, & \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_m &= 1,995, \\ \lambda_l &= 2,511, & \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_l &= 436,5 \end{aligned}$$

aus und wenden wir unser oben beschriebenes Verfahren an, so erhalten wir für A:

$$(38) \quad \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_A = 26,83 \cdot \lambda^{3,024} + 0,3592 \cdot f(\lambda).$$

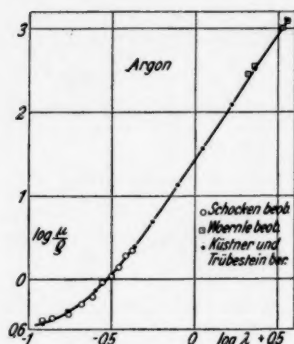


Fig. 4

Wie Fig. 4 zeigt, stimmt die hiermit berechnete logarithmische Schwächungskurve recht gut mit allen Beobachtungspunkten überein, so daß wir sie unseren weiteren Untersuchungen zugrunde legen dürfen. Der Wert $\left(\frac{\sigma_0}{\rho}\right)_A = 0,3592$ ist zwar vielleicht zu groß; er spielt aber wegen des geringen Anteils des A an der Gesamtstreuung keine Rolle.

3. Das Schwächungsgesetz für Luft. Setzen wir σ_0/ρ für N und O gleich 0,1982, so erhalten wir aus (33) und (36) bis (38) für Luft

$$\begin{aligned} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_L &= 0,754 \cdot [1,7632 \cdot \lambda^{3,205} + 0,1982 \cdot f(\lambda)]_N \\ &\quad + 0,232 \cdot [2,7983 \cdot \lambda^{3,205} + 0,1982 \cdot f(\lambda)]_O \\ &\quad + 0,01293 \cdot [26,83 \cdot \lambda^{3,024} + 0,3592 \cdot f(\lambda)]_A \end{aligned}$$

oder

$$(39) \quad \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_L = 1,979 \cdot \lambda^{3,205} + 0,3471 \cdot \lambda^{3,024} + 0,2001 \cdot f(\lambda).$$

Diese Formel enthält zwei Summanden für die Photoabsorption: bei dem ersten für Stickstoff und Sauerstoff zusammen ist der Exponent n von λ gleich 3,205, und bei dem zweiten für Argon ist $n = 3,024$. Im Anschluß an Messungen des μ/ρ für Luft von Schoenke⁷⁾ und von Woernle⁸⁾ mit spektral zerlegter Strahlung berechnete Küstner⁹⁾ für Luft

$$(40) \quad \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_L = 2,330 \cdot \lambda^{3,130} + 0,2352 \cdot f(\lambda).$$

Bei dieser vereinfachten Näherung liegt der Exponent von λ zwischen den Werten von (39) und, entsprechend dem höheren Prozentgehalt an N und O, näher dem Werte 3,205 als dem Werte 3,024 für Argon. Die Summe der Koeffizienten in (39) beträgt 2,326 und stimmt mit dem $C = 2,330$ in (40) besser als auf 0,2% überein. Es sind nun in Tab. 7 die nach (39) und (40) berechneten Werte gegenübergestellt. Die Unterschiede liegen bei einigen Prozenten. Diese Übereinstimmung muß deshalb als hervor-

Tabelle 7

μ/ρ von Luft, berechnet nach (39) und (40) und beobachtet
von Sch = Schocken, St = Stockmeyer, W = Woernle

λ in ÅE	Berechnet nach		Δ in %	Beobachtet	
	(39)	(40)		Wert	von
0,121	0,1455	0,1459	-0,3	0,146	Sch
0,139	0,1528	0,1533	-0,3	0,165	Sch
0,174	0,1657	0,1665	-0,5	0,175	Sch
0,209	0,1785	0,1798	-0,7	0,197	Sch
0,245	0,1937	0,1955	-0,9	0,222	Sch
0,280	0,2112	0,2138	-1,2	0,244	Sch
0,315	0,2325	0,2357	-1,4	0,270	Sch
0,350	0,2586	0,2628	-1,6	0,292	Sch
0,385	0,2895	0,2949	-1,8	0,327	Sch
0,421	0,3281	0,3343	-1,9	0,363	Sch
0,560	0,5521	0,5635	-1,9	—	—
0,786	1,2700	1,283	-1,0	—	—
1,104	3,376	3,365	+0,3	—	—
1,537	9,309	9,134	+1,9	9,50	St
1,656	11,754	11,49	+2,3	—	—
1,932	19,07	18,52	+3,1	18,9	St
2,287	32,44	31,16	+4,1	31,8	W
3,387	111,24	104,7	+6,2	101,9	W
3,592	135,9	127,9	+6,3	122,0	W

ragend gut angesprochen werden, weil die Formel (40) aus direkten Beobachtungen von μ/ρ an Luft abgeleitet wurde, die noch dazu von verschiedenen Beobachtern herrühren, während (39) auf einem Umwege aus Messungen an Wasser, Triolein und Argon erhalten wurde: aus diesen wurden zunächst die Konstanten C , n und σ_0/ρ nach unserem oben beschriebenen Verfahren errechnet; es wurde für σ_0/ρ der Einfluß des Wasserstoffs ausgeschaltet und aus den Werten des C für Kohlenstoff und Sauerstoff derjenige für Stickstoff bestimmt. Es führen also ganz verschiedene Ausgangsbeobachtungen zu nahezu demselben Ergebnisse. Dieser Umstand gibt der Formel (39) für μ/ρ von Luft einen hohen Grad von Zuverlässigkeit.

V. Das Verhältnis $F(\lambda)$ von Luftionisation zu Energie der Röntgenstrahlen

Wie Glocker¹⁰⁾ überzeugend dartun konnte, wird von der Energie E von Röntgenstrahlen, die auf eine Luftsäule von R cm Länge auffallen, nur der in ihr absorbierte Teil in Ionisation i umgesetzt. Und da sich dieser aus Photoabsorption und Streuabsorption zusammensetzt, so gilt:

$$(41) \quad \frac{i}{E} = \frac{\tau + \sigma_E}{\mu} \cdot (1 - e^{-\mu R}) = F(\lambda).$$

Die Kenntnis dieser Beziehung ist von grundlegender Bedeutung für sehr viele Untersuchungen nach der Ionisationsmethode; es wurden daher wiederholt Versuche unternommen, sie aus Schwächungsmessungen an Luft abzuleiten. Während Glockers Berechnung auf älterem Beobachtungsmaterial fußt, gründete Hase¹¹⁾ eine Neuberechnung auf die Schwächungsmessungen von Schocken⁷⁾, Woernle⁸⁾ und Stockmeyer¹²⁾. Als ein Nachteil erwies es sich dabei, daß der Wellenlängenbereich zwischen 0,421 und 1,537 ÅE nicht untersucht worden war. Es mußte deshalb, um den Anschluß der getrennten Meßgebiete herzustellen, ein Kompromiß getroffen werden, indem unterhalb und oberhalb 0,37 ÅE mit verschiedenen Formeln für die Photoabsorption gerechnet wurde. Von ganz anderen Grundlagen ging Arends¹³⁾ aus, um $F(\lambda)$ zu ermitteln. Er untersuchte die Emission charakteristischer K -Strahlung fester Elemente in Abhängigkeit von der Wellenlänge der monochromatischen Primärstrahlung nach dem Filterdifferenzverfahren, und zwar auf Grund der Luftionisation. Auf Grund der Tatsache, daß der Ausbeutekoeffizient u der K -Strahlung eines Elements von der Wellenlänge der Primärstrahlung unabhängig sein muß, konnte Arends zeigen, daß die von Hase errechnete Funktion $F(\lambda)$ zwischen 2,0 und 0,4 ÅE noch einen um etwa 50% falschen Gang aufweisen muß, und daß dieser in erster Linie auf Unsicherheiten in der Wellenlängenabhängigkeit des Photoabsorptionskoeffizienten τ der Luft zurückzuführen ist, der bei Anwendung des Haseschen Interpolationsverfahrens bei $\lambda = 0,37$ ÅE eine plötzliche Änderung seiner Gesetzmäßigkeit zeigt. Es gelang Arends¹³⁾, widerspruchslös aus seinen Messungen charakteristischer Sekundärstrahlung an 7 Elementen eine dem $F(\lambda)$ proportionale Funktion $k \cdot F(\lambda)$ festzulegen, die die Forderung der Konstanz des Ausbeutekoeffizienten erfüllt. Der Wert der Konstanten k blieb dabei offen. Die Logarithmen der Funktionen von Hase und von Arends sind in Fig. 5 in Abhängigkeit von $1/\lambda$ dargestellt.

Es erschien uns daher wichtig, zu prüfen, was sich für eine Funktion $F(\lambda)$ ergibt, wenn man von unserer, für Luft berechneten Schwächungsformel (39) ausgeht und die Werte von σ_E/ρ hierzu nach Gl. (3) berechnet. Dabei wurde, wie bei Hase und bei Arends, die Länge R der Ionisationskammer zu 20 cm und die Luftdichte für 18° C und 1 Atm. zu $\rho = 0,00121$ angesetzt. Das Ergebnis ist ebenfalls in Fig. 5 eingetragen. Bei der längsten Wellenlänge $\lambda = 1,585$ ÅE oder $\frac{1}{\lambda} = 0,631$ liefert unsere Rechnung $F(\lambda) = 0,2155$, während sich nach Hase 0,2240 ergibt. Der Unterschied beträgt

hier nur 4%. Bis herunter zu $\lambda = 0,347 \text{ \AA}$ oder $\frac{1}{\lambda} = 2,880$ erhebt sich aber die nach Hase berechnete Funktion $F(\lambda)$ mehr und mehr über die unsere, und zwar liegt sein Wert $F(\lambda) = 0,00307$ hier um 40% über unserem Werte 0,00220. Um das Ergebnis unserer Rechnung mit der Funktion $k \cdot F(\lambda)$ von Arends vergleichen

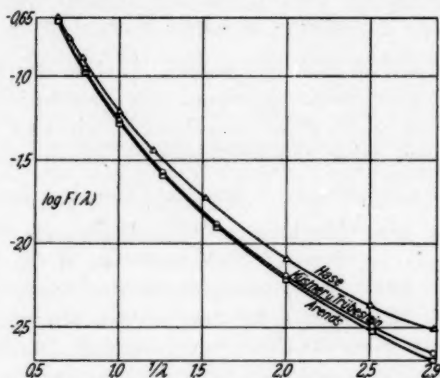


Fig. 5

zu können, wurde $k = 0,00096$ gesetzt, wodurch erreicht wird, daß sein $F(\lambda)$ für $\lambda = 1,585 \text{ \AA}$ mit dem unseren zusammenfällt. Man erkennt nun, daß mit abnehmender Wellenlänge das $F(\lambda)$ nach Arends zwar mehr und mehr unter das unsere herabsinkt; der Unterschied ist aber, im Vergleich zum Haseschen $F(\lambda)$, recht klein: bis herab zu $\lambda = 0,347 \text{ \AA}$ zeigt sich nur noch ein Unterschied von 10%. Im Hinblick auf die völlige Verschiedenheit der experimentellen und rechnerischen Grundlagen, die zu der Funktion $F(\lambda)$ bei den Verf. und bei Arends führten, muß diese Übereinstimmung als überraschend gut angesprochen werden. In beiden Fällen bestehen zweifellos noch experimentelle Unsicherheiten; so zeigen sich z. B. bei der Schwächungskurve für Wasser, wie schon oben betont wurde (Tab. 5), Unterschiede zwischen Messung und Rechnung, die für die kürzesten hier bezüglich $F(\lambda)$ behandelten Wellenlängen etwa 5% ausmachen; und da sich unsere Bestimmung von $F(\lambda)$ zum Teil auf die berechnete Wasserkurve stützt, so muß das das Ergebnis beeinflussen. Sprechen wir aber dem $F(\lambda)$ von Arends und dem unseren gleiche Wahrscheinlichkeit zu, und bilden wir aus beiden Ergebnissen das Mittel, so dürfen wir annehmen, daß das Verhältnis $F(\lambda)$ von Luftionisation zu Energie der Röntgen-

strahlen von langen Wellenlängen bis herunter zu 0,35 ÅE auf etwa $\pm 5\%$ festgelegt ist.

Über den weiteren Verlauf des $F(\lambda)$ nach kürzeren Wellenlängen hin wäre folgendes zu sagen. Unterhalb 0,35 ÅE wird der Exponent μR in (41) so klein, daß $(1 - e^{-\mu R})$ gleich μR gesetzt werden darf. Dann kürzt sich μ , und es gilt für $\lambda < 0,35$ ÅE

$$(42) \quad F(\lambda) \sim (\tau + \sigma_E) \cdot R.$$

Da wir nun τ und σ_E nur aus unserer Analyse der Beobachtung von μ/ρ ableiten können, so nimmt die Unsicherheit unterhalb 0,35 ÅE zunächst noch etwas zu. Nehmen wir aber an, daß es sich bei Luft um reine Comptonstreuung handelt, und daß das $\frac{\sigma_0}{\rho} = 0,200$ ist, was beides mit unseren Versuchen im guten Einklang steht, so wird für kürzere Wellenlängen als etwa 0,1 ÅE das τ kleiner als $1/10$ des σ_E . Unsicherheiten in den dem Photoabsorptionskoeffizienten entsprechenden beiden ersten Summanden unserer Formel (39) treten dann ganz in den Hintergrund gegenüber dem σ_E , das nach (3) allein von λ abhängt. Multipliziert man den in Fig. 3 für Wasser dargestellten Verlauf von σ_E/ρ mit dem Faktor

$$\frac{\left(\frac{\sigma_0}{\rho}\right)_L}{\left(\frac{\sigma_0}{\rho}\right)_{H_2O}} \cdot \rho_L \cdot R = \frac{0,200}{0,220} \cdot 0,00121 \cdot 20 = 0,022,$$

so erhält man daher eine Kurve, die mit dem $F(\lambda)$ für Luft fast ganz zusammenfällt. Insbesondere ist zu erwarten, daß diese ebenfalls das Maximum bei 0,0484 ÅE zeigt.

Zusammenfassung

1. Es wird ein Rechenverfahren entwickelt, das es erlaubt, aus je einer Beobachtung des Massenschwächungskoeffizienten im langwelligen, mittleren und kurzwelligen Gebiete den Gesamtverlauf der Schwächungskurve für leichtatomige Stoffe zu berechnen, die Schwächung (μ) quantitativ in Photoabsorption (τ), Streuabsorption (σ_E) und Streustrahlung (σ_S) zu analysieren und das Photoabsorptionsgesetz $C \cdot \lambda^n$ sowie den klassischen Massenstreuoeffizienten σ_0/ρ zu bestimmen.

2. An Hand von Schwächungsmessungen, die mit Hilfe monochromatischer Röntgenstrahlen nach dem Filterdifferenzverfahren an leichtatomigen Stoffen durchgeführt werden, wird gezeigt, daß sich

der Verlauf der Schwächungskurve durch das Zusammenwirken reiner Photoabsorption und reiner Comptonstreuung quantitativ wiedergeben läßt. Ein Anteil klassischer Streuung konnte nirgends gefunden werden.

3. Durch Steigerung der Intensität der wirksamen monochromatischen Strahlung auf das 20 fache der bisherigen wird eine solche Meßgenauigkeit erreicht, daß der mittlere Beobachtungsfehler längs der gesamten Schwächungskurve innerhalb ± 2 bis $\pm 3\%$ mit der Rechnung übereinstimmt, wodurch das Ergebnis der Analyse sichergestellt wird.

4. Aus den Messungen an Wasser und Triolein ergibt die Analyse für den klassischen Massenstreckkoeffizienten des Wasserstoffs 0,3931, für denjenigen anderer Leichtelemente 0,1982, was auf 9% mit dem klassischen Werte 0,2000 übereinstimmt.

5. Aus eben diesen Messungen werden alle Koeffizienten für Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff abgeleitet.

6. Aus Schwächungsmessungen von Schocken und von Woernle an Argon wird für dieses die Schwächungsformel berechnet.

7. Aus den Ergebnissen für Stickstoff, Sauerstoff und Argon wird das Schwächungsgesetz für trockene atmosphärische Luft berechnet. Es zeigt sich eine überraschend gute Übereinstimmung mit einer Schwächungsformel, die Küstner früher auf ganz anderer Grundlage, nämlich aus direkten Schwächungsmessungen an Luft von Schocken, von Woernle und von Stockmeyer abgeleitet hatte.

8. Das Verhältnis $F(\lambda)$ von Luftionisation zu auffallender Röntgenenergie wird aus der neu aufgestellten Formel für Luft neu berechnet. Dabei zeigt sich eine recht befriedigende Übereinstimmung mit dem $F(\lambda)$, das Arends auf völlig anderer experimenteller Grundlage, nämlich aus der Bestimmung des Ausbeutekoeffizienten der sekundären K-Strahlung, erhalten hatte. Bis herab zu $\lambda = 0,35 \text{ \AA E}$ dürfte das $F(\lambda)$ -Gesetz damit auf $\pm 5\%$ sichergestellt sein. Das Gesetz läßt sich mit ziemlicher Sicherheit auch für $\lambda < 0,1 \text{ \AA E}$ angeben; im Zwischengebiete ist die Zuverlässigkeit etwas geringer. $F(\lambda)$ besitzt bei etwa $0,12 \text{ \AA E}$ ein Minimum, bei etwa $0,05 \text{ \AA E}$ ein Maximum.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Überlassung der Stabilvoltanlage, der Ventilröhren, der Doglasröhre sowie der Dämpfungsschnellwaage, Herrn Dr. Hörmann für die spektroskopische Untersuchung des Trioleins.

Literatur

- 1) H. Trübstein, erscheint in der „Strahlentherapie“.
- 2) H. Küstner, Ztschr. f. Phys. 70. S. 324. 1931.
- 3) H. Küstner, Ztschr. f. Phys. 77. S. 52. 1932.
- 4) F. Voges, Ztschr. f. Phys. 80. S. 542. 1933.
- 5) L. Benoist, Journ. de Phys. (3). S. 653. 1901.
- 6) Internat. Critical Tables, I. S. 393. 1926.
- 7) C. Schocken, Ztschr. f. Phys. 58. S. 39. 1929.
- 8) B. Woernle, Ann. d. Phys. [5] 5. S. 475. 1930.
- 9) H. Küstner, Strahlenth. 53. S. 605. 1935.
- 10) R. Glocker, Ztschr. f. Phys. 43. S. 827. 1927; 46. S. 764. 1928.
- 11) H. Hase, Ztschr. f. Phys. 80. S. 670. 1933.
- 12) W. Stockmeyer, Ann. d. Phys. [5] 12. S. 71. 1932.
- 13) E. Arends, Ann. d. Phys. [5] 22. S. 281. 1935.

Göttingen.

(Eingegangen 2. Dezember 1936)

Über den K-Sprung von $Al_{(13)}$ bis $W_{(74)}$ **Von Heinz Rindfleisch**

(Aus dem Laboratorium für Medizinische Physik an der Universität Göttingen)

(Mit 10 Figuren)

I. Grundlagen und bisherige Ergebnisse

Unter dem K-Sprung versteht man das Verhältnis der Photoabsorptionskoeffizienten τ_k und τ_l in unmittelbarer Nachbarschaft der K-Kante auf deren kurzwelliger bzw. langwelliger Seite. Seine Größe ist besonders wichtig zur Bestimmung desjenigen Bruchteils der gesamten vom Atom absorbierten Energie, der auf die K-Schale entfällt, und der gegeben ist durch

$$(1) \quad \left(1 - \frac{\tau_l}{\tau_k}\right).$$

Eine grundsätzliche Schwierigkeit besteht für die Bestimmung des K-Sprunges darin, daß man nur die Schwächungskoeffizienten μ messen kann, von denen noch die Streukoeffizienten σ abzuziehen sind, über deren Größe sich aber bisher keine genauen Angaben machen lassen. Mit ziemlicher Sicherheit darf immerhin angenommen werden, daß σ beiderseits der K-Kante denselben Wert besitzt, so daß

$$(2) \quad \frac{\tau_k}{\tau_l} = \frac{\mu_k - \sigma}{\mu_l - \sigma}$$

gesetzt werden darf. Für lange Wellen ist σ klein gegen μ , und daher läßt sich dort τ_k/τ_l ziemlich genau angeben; die Unsicherheit nimmt aber mit steigender Atomnummer des Absorbenten zu, und für die Schwerelemente ist σ nach Ansicht mancher Autoren von derselben Größenordnung wie μ , so daß hier kleine Unterschiede in der Annahme über σ den errechneten Wert des K-Sprunges ziemlich stark beeinflussen. Andere Autoren neigen wieder der Ansicht zu, daß, solange $\log \frac{\mu}{\rho}$ gegen $\log \lambda$ aufgetragen eine Gerade ergibt, auch der Wert von σ gegen μ klein bleibt. Wie dem auch sei: da τ_k und τ_l aus der Messung von μ_k und μ_l folgen, so ist, gleichviel welche Annahmen man über σ macht, zu fordern, daß wenigstens μ_k und μ_l so genau wie möglich festgelegt werden. Denn nur dann hat man eine Grundlage, auf der man, sobald σ genau bekannt ist, genaueres über τ und damit über τ_k/τ_l aussagen kann. Bei der bekannten Kontinuität der Beziehungen im Röntgengebiet

ist zu erwarten, daß sich μ_k/μ_l mit der Atomnummer Z kontinuierlich ändert. Ein Bild von der Zuverlässigkeit dessen, was sich hierüber aussagen läßt, gibt Fig. 1, in der die bisherigen Ergebnisse, $\log \frac{\mu_k}{\mu_l}$ in Abhängigkeit von $\log Z$, zusammengestellt sind; sie sind nach den zusammenfassenden Abhandlungen von Kirchner¹⁾ und von Bothe²⁾ (daselbst Tab. 17 bzw. Tab. 8) aufgetragen. Man erkennt,

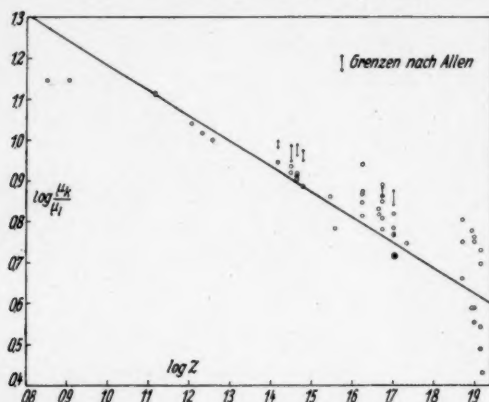


Fig. 1. Ergebnisse anderer Autoren für μ_k/μ_l in logarithmischer Darstellung

daß die Unsicherheit von μ_k/μ_l mit steigender Atomnummer stark zunimmt. Die Gerade in Fig. 1 ist als Ergebnis der vorliegenden Untersuchung zum Vergleich eingetragen.

Bildet man statt des Quotienten μ_k/μ_l die Differenz $\mu_k - \mu_l$, so hat das zwar den Vorteil, daß dies unter der Voraussetzung $\sigma_k = \sigma_l$ mit $\tau_k - \tau_l$ identisch ist; leider kommt man jedoch dadurch dem Problem, welcher Bruchteil der im Atom absorbierten Energie auf die K -Schale entfällt, nicht näher. Es soll daher μ_k/ρ und μ_l/ρ sowie deren Quotient μ_k/μ_l einzeln ermittelt werden. Sobald dann einmal σ/ρ mit der erforderlichen Genauigkeit festgelegt sein wird, kann man nach (2) auch τ_k/τ_l bestimmen. Dies wird sich für ein genau bekanntes σ/ρ alsdann mit derselben Genauigkeit ergeben wie das μ_k/μ_l des Verf., und für dieses ist die Genauigkeit, wie sich zeigen wird, etwa 4 mal so groß wie die Genauigkeit von μ_k/ρ oder μ_l/ρ . Hierfür ist allerdings Voraussetzung, daß man für beide Seiten der K -Kante dasselbe Filterexemplar benutzt, da sich dann die Dichte ρ , deren Bestimmung die Ungenauigkeit ins Ergebnis bringt, wegekürzt; und diese Forderung wurde in der vorliegenden Arbeit stets erfüllt.

Die genannten Größen sollen als Funktionen sowohl der Wellenlänge λ als auch der Atomnummer Z dargestellt werden. Der Grad der Streuung der für die verschiedenen Elemente beobachteten Einzelwerte wird, nach dem Kontinuitätsgesetz der Erscheinungen im Röntgengebiet, ein Maß für die Meßgenauigkeit sein.

II. Versuchsanordnung und Filtermaterial.

Zur Erzeugung der monochromatischen Röntgenstrahlen diene das Filterdifferenzverfahren von Küstner³⁾. Der auch bei Selektivfilterung noch übrige Rest an $\beta\gamma$ -Linien wurde durch Korrektur⁴⁾ ausgeschaltet, so daß die reine $K_{\alpha\alpha}$ -Strahlung als wirksam gelten darf. Als Ionisationskammern dienten für $\lambda \geq 0,5$ Å eine Luftkammer mit Cellophanfenstern, für $0,5 > \lambda > 0,3$ Å eine ebensolche, die zur Verstärkung der Ionisation auf das 1,5fache Kupferfolien als Fenster besaß, und für $\lambda < 0,3$ Å die von Großkurth⁵⁾ beschriebene Kondensatorkammer aus Zinnfolien. Stichproben zeigten, daß diese Kammern, wie bei Großkurth, die gleichen Ergebnisse lieferten wie Luftkammern ohne Metallfolien und -fenster. Als Maß für die Ionisation diene in bekannter Weise⁶⁾ diejenige an einem Präzisionsvoltmeter abgelesene Spannung, die, an einen Harmskondensator gelegt, den Elektrometerausschlag gerade kompensierte.

Über die verwendeten Elemente und Verbindungen gibt Tab. 1 alles Wissenswerte. Mo, Ta und W wurden freundlichst geschenkt, wofür mein herzlichster Dank zum Ausdruck gebracht sei.

Tabelle 1
Material und Beschaffenheit der Filter

Absorbens	Erhalten von	Reinheitsgrad	Beschaffenheit
Ni ₍₂₈₎	M.	etwa 4,35 % Co	Müllerfolien etwa 1,8 μ
Cu ₍₂₉₎	M.	—	Müllerfolien etwa 1,8 μ
Br ₍₃₅₎	K.	DAB 6	NH ₄ Br, in H ₂ O gelöst und in Filterpapier aufgesogen
Mo ₍₄₂₎	O.	99,9 %	Folien etwa 0,015 mm
Pd ₍₄₆₎	H.	99,9 %	Folien etwa 0,02 mm
Ag ₍₄₇₎	H.	99,9 %	Folie; 0,025 mm
Sn ₍₅₀₎	K.	etwa 99,9 %	Folien; 0,01 mm
Ta ₍₇₃₎	S. u. H., D.—M.	etwa 99,9 %	Folien und Bleche 0,012—0,2 mm
W ₍₇₄₎	S. u. H., D.—M.	—	Folien und Bleche 0,02—0,2 mm

M. = Dr. Karl Mey, Charlottenburg; K. = Schering-Kahlbaum, Berlin;
O. = Osram G. m. b. H., Berlin; H. = W. C. Heraeus, Hanau;
S. u. H. = Siemens und Halske, Berlin; D.—M. = Deutsche Glühfadefabrik,
Berlin-Halensee und Metallwerke Reusse, Tirol.

III. Der Verlauf der Absorptionsäste

Da es niemals möglich ist, die Schwächungsmessungen bis unmittelbar an die K -Kante heran auszuführen, und da man infolgedessen auf eine Extrapolation über die Meßpunkte bis zur Kante hin angewiesen ist, so ist die Neigung der Äste auf das Ergebnis der Sprunggröße von Einfluß, solange nicht beide Äste beiderseits der Kante im doppeltlogarithmischen Maßstabe parallel verlaufen. Erstrecken sich die Beobachtungen nur auf einen Bereich zwischen etwa der halben und der doppelten Wellenlänge der K -Kante, so ist es sehr schwer, den Exponenten n , der nach dem Schwächungsgesetz

$$(3) \quad \frac{\tau}{\rho} = C \cdot \lambda^n$$

gemäß

$$(4) \quad \log \frac{\tau}{\rho} = \log C + n \cdot \log \lambda$$

Tabelle 2

$n_{\text{kurzwellig}}$
 $n_{\text{langwellig}}$

Element	Grothey	Rindfleisch	Element	Grothey	Rindfleisch
Fe 26	0,948	—	Mo 42	—	0,913
Co 27	0,932	—	Ru 44	0,894	—
Ni 28	0,962	1,007	Rh 45	0,915	0,814
Cu 29	0,963	0,921	Pd 46	0,913	0,855
Ge 32	0,880	—	Ag 47	0,848	0,844
As 33	0,925	—	Cd 48	0,846	0,843
Se 34	0,887	—	Sn 50	0,896	0,905
Br 35	—	0,992	Ta 73	—	0,859
Rb 37	0,865	—	W 74	—	0,819
Sr 38	0,857	—	Re 75	—	0,806
Zr 40	0,969	—			

Tabelle 3

Unterschiede des Exponenten n von λ bei Beobachtung aus langem Absorptionsast und aus kurzweiliger Nachbarschaft der K -Kante

Element	Großer Wellenlängenbereich		Kurzweilige Nachbarschaft der K -Kante					\bar{n}
	\bar{n}	Beob.	n	Beob.	n	Beob.	n_{Mittel}	n_{Mittel}
Ni	2,760	G.	2,619	Gr.	2,783	R.	2,693	0,975
Cu	2,755	G.	2,612	Gr.	2,669	R.	2,640	0,958
Mo	2,782	G.	—	Gr.	2,617	R.	2,617	0,940
Ag	2,687	G.	2,339	Gr.	2,460	R.	2,400	0,893
Sn	2,632	G. Kü.	2,543	Gr.	2,553	R.	2,548	0,968

G. = Großkurth, Kü. = Küstner, Gr. = Grothey, R. = Rindfleisch.

der Neigung des Absorptionsastes entspricht, für jeden der beiden Äste genau anzugeben. Stellen wir aber die Ergebnisse von Grothey⁷⁾ und die des Verf. in Tab. 2 zusammen, so zeigt sich, daß n_k in kurzwelliger Nachbarschaft der K-Kante stets kleiner ist als n_l in langwelliger. Wenn die Quotienten n_k/n_l auch stark

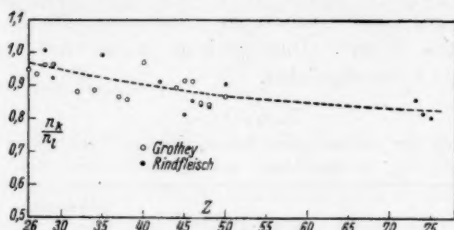


Fig. 2. n_k/n_l nach Grothey und nach Rindfleisch

streuen, so scheint es nach Fig. 2 doch so, als ob sie mit zunehmender Atomnummer kleiner werden.

Eine andere Frage ist die, ob die Äste mit zunehmendem Abstand von der K-Kante einen Knick aufweisen. Einige Autoren, z. B. Allen⁸⁾ oder Martin und Lang⁹⁾, haben das bei manchen Elementen beobachtet. Unter diesem Gesichtspunkt sind in Tab. 3 Ergebnisse zusammengestellt, die im Laboratorium für Medizinische Physik nach dem Filterdifferenzverfahren gewonnen wurden. Es handelt sich dabei um alle bisher vorliegenden Messungen, bei denen für dasselbe Element einmal ein großer Wellenlängenbereich, einmal ein kleiner in kurzwelliger Nachbarschaft der K-Kante untersucht wurde. Wie die letzte Spalte zeigt, ist in der Tat das Verhältnis der aus dem kleinen und aus dem großen Wellenlängenbereich erhaltenen n -Werte kleiner als 1; das spricht dafür, daß ein Knick oder eine Krümmung des Absorptionsastes tatsächlich besteht.

Zu eingehenderer Prüfung der Frage an ein und demselben Element wurden die Werte von Küstner¹⁰⁾ für Sn herangezogen, die deshalb sehr zuverlässig erscheinen, weil jede einzelne Wellenlänge mehrmals für je 3 verschiedene Filterexemplare durchgemessen worden war. An den Meßwerten wurde noch die Korrektur für reine $\alpha\alpha'$ -Strahlung⁴⁾ angebracht. Sieben Wellenlängen wurden zwischen $\lambda = 0,2045$ ÅE und $\lambda = 0,3450$ ÅE neu hinzugemessen, wofür die erforderlichen seltenen Erden Nd, Pr, Sm, Er und Yb als Strahler beschafft worden waren. Auch konnte W und Ta nunmehr als Strahler dienen, da jetzt Yb als Selektivfilter zur Unter-

drückung der $\beta\gamma$ -Linien zur Verfügung stand. Trägt man $\log \frac{\mu}{\rho}$ in sehr großem Maßstabe gegen $\log \lambda$ auf, so streuen die Meßpunkte nur sehr wenig um eine Gerade. Rein graphisch ist indessen keine Entscheidung zu treffen. Berechnet man nun nach der Methode der kleinsten Quadrate einmal eine einzige Gerade, dann aber zwei gegeneinander geknickte Gerade, so erhält man die in Tab. 4 zusammengestellten Werte. Das gleiche wurde auf Grund neuer Messungen am Cu durchgeführt.

Tabelle 4
Konstanten des kurzwelligen Absorptionsastes von Sn und Cu
ohne bzw. mit Knick

Absorbens		Eine einzige Gerade	Geknickter Verlauf	
			fern der K-Kante	nahe der K-Kante
Sn	<i>C</i>	421,5	518,7	357,0
	<i>n</i>	2,631	2,759	2,477
	ε	$\pm 2,8\%$	$\pm 2,5\%$	$\pm 1,2\%$
	λ des Knickes	—	0,266	0,266
Cu	<i>C</i>	122,5	128,6	121,6
	<i>n</i>	2,745	2,791	2,670
	ε	$\pm 2,0\%$	$\pm 1,1\%$	$\pm 0,6\%$
	λ des Knickes	—	0,624	0,624

Unter der Annahme eines Knickes sind die mittleren Beobachtungsfehler in der Tat zwar kleiner, was an sich für das Vorhandensein eines Knickes sprechen würde; bedenkt man aber, daß allein die Kleinheit des mittleren Beobachtungsfehlers ε ein Maß für die Zuverlässigkeit der Neigung der Geraden ist, und daß recht geringe Verbesserungen des ε um nur 1—2% schon recht starke Änderungen des n bis zu 10% und mehr bedingen, so dürfte es bei unseren heutigen experimentellen Möglichkeiten sehr schwer sein, für ein einzelnes Element einigermaßen Genaueres über den Wert von n und über den Knick auszusagen, und nur die Untersuchung an möglichst vielen Elementen nach Art der Tabellen 2 und 3 dürfte durch Mittelwertbildung wenigstens einigermaßen ein Bild der Verhältnisse geben.

Führt man dieselbe Rechnung an Sn auf der langwelligen Seite der K-Kante durch, so erhält man die Werte der Tab. 5. Hier werden die ε -Werte zum Teil sogar größer, so daß hier nichts mehr übrig bleibt, was die Annahme eines Knickes rechtfertigte.

Martin und Lang⁹⁾ beschäftigen sich eingehend mit dem Knick im Absorptionsast. Sie untersuchen in diesem Zusammen-

Tabelle 5

Konstanten des langwelligen Absorptionsastes von Sn ohne bzw. mit Knick

Absorbens		Eine einzige Gerade	Geknickter Verlauf	
			nahe der K-Kante	fern der K-Kante
Sn	C	79,44	82,20	79,89
	n	2,737	2,795	2,682
	δ	$\pm 2,2\%$	$\pm 2,8\%$	$\pm 0,93\%$
	λ des Knickes	—	0,778	0,778

hange den Einfluß eines Versuchsfehlers in μ/ρ auf den Exponenten von λ . Da ihre Betrachtung aber auf einem Irrtum beruht und daher auch zu falschen Schlüssen führt, sei sie hier näher behandelt.

Martin und Lang gehen von der Annahme aus, daß ein Fehler Δ des τ/ρ einen Fehler δ des Exponenten n bedinge. An Stelle des wahren

$$(3) \quad \frac{\tau}{\rho} = C \cdot \lambda^n$$

sei also nach Martin und Lang beobachtet:

$$(5) \quad \frac{\tau}{\rho} + \Delta = C \cdot \lambda^{n+\delta}.$$

Division der zweiten Gleichung durch die erste liefert dann:

$$(6) \quad 1 + \frac{\Delta}{\frac{\tau}{\rho}} = \lambda^\delta.$$

Ist nun für $\lambda = 1$ ÅE ein Fehler $\Delta \neq 0$ begangen worden, so ist die linke Seite der letzten Gleichung größer oder kleiner als 1. Die rechte Seite muß also den unbestimmten Wert 1^∞ annehmen, und das bedeutet, daß für $\lambda = 1$ das $\delta = \pm \infty$ werden muß. Martin und Lang tabulieren das δ in Abhängigkeit von λ für das Beispiel, daß Δ immer $+2\%$ von τ/ρ sei, und erhalten damit für δ einen Verlauf, der dem der anomalen Dispersion sehr ähnelt. Das Unhaltbare dieser Rechnung geht aber schon daraus hervor, daß beim Übergang von ÅE auf eine andere Einheit, z. B. die X-Einheit, Gl. (4) in

$$(7) \quad \frac{\tau}{\rho} = C' \cdot \lambda'^n$$

übergeht, und daß bei Anwendung der obigen Betrachtung hierauf das δ für 1 XE ebenfalls zu $\pm \infty$ wird. Auch ist bekannt, daß der gleiche prozentische Fehler von τ/ρ in doppelt-logarithmischer Darstellung eine Parallelverschiebung der der Gl. (4) entsprechenden Geraden ergibt, daß sich also nur C ändert und $\delta = 0$ bleibt.

Der Irrtum von Martin und Lang beruht darauf, daß sie in (5) mit demselben C rechnen wie in (3). Setzt man nämlich statt der Form (5):

$$(8) \quad \frac{\tau}{\varrho} + \Delta = C_1 \cdot \lambda^{n+\delta}$$

und dividiert man dies durch (3), so folgt aus

$$(9) \quad 1 + \frac{\Delta}{\frac{\tau}{\varrho}} = \frac{C_1}{C} \cdot \lambda^\delta$$

für $\lambda = 1$ die Bestimmungsgleichung für C_1 , und damit ist für jedes λ jedem Δ eindeutig ein endliches und auch für $\lambda = 1$ stetiges δ zugeordnet. Ist Δ ein konstanter Prozentsatz von τ/ϱ , so muß $\delta = 0$ sein.

Es sollen nun zwei Einflüsse untersucht werden, die für die Genauigkeit von Absorption und Sprunggröße von grundlegender Bedeutung sind und mit der Messung des Verlaufs der Absorptionsäste nahe der Bandkante in engstem Zusammenhang stehen. Es sind dies die Beschaffenheit der Filter und ihre charakteristische Sekundärstrahlung.

IV. Die Beschaffenheit der Filter

a) Den Einfluß ungleichmäßiger Filterdicke auf das Ergebnis von Schwächungsmessungen hat Grosskurth⁵⁾ untersucht. Er fand am Beispiel keilförmiger Dickeverteilung beim Sn, daß der Fehler Δ von μ/ϱ mit der Wellenlänge ansteigt, aber verhältnismäßig klein bleibt: bei Dickeunterschieden von $\pm 10\%$ ist $\Delta = -0,25\%$, und erst bei Dickeunterschieden von $\pm 50\%$ wird $\Delta \sim -6\%$. Etwa das gleiche gilt für den Fehler des Sprunges.

Wir wollen hier den Einfluß von *kleinsten Löchern* im Filter untersuchen.

Die durchstrahlte Fläche F bestehe zu einem Bruchteil p aus Löchern und zu einem Bruchteil $q = (1 - p)$ aus Material. Das gelte für jedes der im übrigen gleichartigen Filterexemplare. Legen wir m solcher Einzel Exemplare übereinander, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Röntgenstrahlen m übereinander liegende Löcher (d. h. gar kein Material) treffen:

$$w_0 = p^m,$$

daß sie $(m - 1)$ Löcher treffen und nur in einer Einzelschicht Material durchsetzen müssen:

$$w_1 = \binom{m}{1} p^{m-1} \cdot q;$$

daß sie $(m - 2)$ Löcher treffen und zwei materielle Schichten durchsetzen müssen:

$$w_2 = \binom{m}{2} \cdot p^{m-2} \cdot q^2$$

und so fort bis zur Wahrscheinlichkeit w_m , daß eine lochfreie Stelle (also nur Material) getroffen wird:

$$(10) \quad w_m = q^m.$$

Ist die Gesamtdicke aller m Schichten d , so wird

$$\begin{aligned} \frac{I}{I_0} = & p^m + \binom{m}{1} \cdot p^{m-1} \cdot q \cdot e^{-\mu \cdot \frac{d}{m}} + \binom{m}{2} \cdot p^{m-2} \cdot q^2 \cdot e^{-\mu \cdot \frac{2d}{m}} + \dots \\ & + \binom{m}{m-1} \cdot p \cdot q^{m-1} \cdot e^{-\mu \cdot \frac{(m-1)d}{m}} + q^m \cdot e^{-\mu d} \end{aligned}$$

oder:

$$(11) \quad \frac{I}{I_0} = \left[p + q \cdot e^{-\frac{\mu d}{m}} \right]^m.$$

Ist ρ die Dichte des lochfreien Materials, ist M die durch Wägung gefundene gesamte Masse der m löcherigen Schichten und F die Fläche jeder derselben, so gilt:

$$\rho \cdot d = \frac{1}{q} \cdot \left(\frac{M}{F} \right)_{\text{beob.}},$$

und (11) geht über in

$$(12) \quad \frac{I}{I_0} = \left[p + q \cdot e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{wahr}} \cdot \left(\frac{M}{F}\right)_{\text{beob.}} \cdot \frac{1}{q \cdot m}} \right]^m = e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{beob.}} \cdot \left(\frac{M}{F}\right)_{\text{beob.}}}$$

Logarithmieren ergibt:

$$(13) \quad \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{\text{beob.}} \cdot \left(\frac{M}{F} \right)_{\text{beob.}} = -m \cdot \ln \left[p + q \cdot e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{wahr}} \cdot \left(\frac{M}{F}\right)_{\text{beob.}} \cdot \frac{1}{q \cdot m}} \right].$$

Wir unterscheiden nun zwei Fälle.

b) *Im ersten Falle* sei eine größere Anzahl gleichartiger Filter vorhanden, deren jedes in gleicher Weise Löcher habe. Wie unterscheidet sich dann das Ergebnis, wenn wir einmal mit m übereinander liegenden Exemplaren das I/I_0 messen, und einmal mit $k \cdot m$ übereinander liegenden Schichten?

Ist die Masse der m Filter M , so gilt Gl. (12). Bei $k \cdot m$ übereinander liegenden Filtern ist dann deren gesamte Masse $k \cdot M$, und (12) geht über in

$$(14) \quad \begin{cases} \frac{I_k}{I_0} = \left[p + q \cdot e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{wahr}} \cdot \left(\frac{k \cdot M}{F}\right)_{\text{beob.}} \cdot \frac{1}{q \cdot k \cdot m}} \right]^{k \cdot m} \\ \quad = e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{beob.}} \cdot \left(\frac{k \cdot M}{F}\right)_{\text{beob.}}} \end{cases}$$

Dabei kürzt sich das k des Exponenten in der eckigen Klammer, so daß sie in die von (12) übergeht. Es wird also vermöge (12) und (14):

$$(15) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{I_k}{I_0} &= \left(\frac{I}{I_0} \right)^k = \left\{ \left[p + q \cdot e^{-\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{\text{wahr}} \cdot \left(\frac{M}{F}\right)_{\text{beob.}} \cdot \frac{1}{q \cdot k \cdot m}} \right]^m \right\}^k \\ &= \left\{ e^{-\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{\text{beob.}} \cdot \left(\frac{M}{F}\right)_{\text{beob.}}} \right\}^k, \end{aligned} \right.$$

was nach Ziehen der k^{ten} Wurzel wieder Gl. (12) ergibt. Das besagt aber, daß die Verwendung von $k \cdot m$ Filtern das gleiche ergibt wie die Verwendung von nur m ebensolchen. Oder allgemein: bei Messung des I/I_0 an einem oder mehreren übereinandergelegten gleichartig löcherigen Filtern ist das beobachtete μ/ϱ stets mit demselben Fehler behaftet.

Tränkt man z. B. eine Anzahl Filterpapiere mit einer Lösung gleicher Konzentration eines absorbierenden Stoffes, so liefert die Messung mit einem, zwei oder mehreren solchen Filterpapieren stets das gleiche mit demselben Fehler behaftete μ/ϱ , und aus der Übereinstimmung der Ergebnisse darf nicht auf dessen Fehlerfreiheit geschlossen werden.

c) Im zweiten Falle handle es sich um mehrere Filtersätze, bei deren jedem zwar die gleiche Gesamtmasse auf die Flächeneinheit kommt, deren jeder aber aus verschieden viel untereinander gleich löcherigen Einzel-exemplaren besteht. Dieser Fall liegt z. B. dann vor, wenn man eine gewisse Zahl von Filterpapieren mit der Lösung eines absorbierenden Stoffes von bestimmter Konzentration tränkt (Satz 1), dann doppelt soviel ebensolche Papiere mit der halben Konzentration (Satz 2) usw., oder allgemein k mal so viel Filterpapiere mit der Konzentration $1/k$. Dann geht (12) über in

$$(16) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{I_k}{I_0} &= \left[p + q \cdot e^{-\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{\text{wahr}} \cdot \left(\frac{M}{F}\right)_{\text{beob.}} \cdot \frac{1}{q \cdot k \cdot m}} \right]^{k \cdot m} \\ &= e^{-\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{\text{beob.}} \cdot \left(\frac{M}{F}\right)_{\text{beob.}}} \end{aligned} \right.$$

Hier verschwindet das k in der eckigen Klammer nicht. Für sehr viele Einzelschichten entsprechend sehr geringer Konzentration, also für $k \cdot m \rightarrow \infty$ wird:

$$(17) \quad \left\{ \begin{aligned} \lim \frac{I_k}{I_0} \Big|_{k \cdot m \rightarrow \infty} &= 1^\infty = e^{-\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{\text{wahr}} \cdot \left(\frac{M}{F}\right)_{\text{beob.}}} \\ &= e^{-\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{\text{beob.}} \cdot \left(\frac{M}{F}\right)_{\text{beob.}}} \end{aligned} \right.$$

oder:

$$(18) \quad \left(\frac{\mu}{\varrho} \right)_{\text{beob.}} \rightarrow \left(\frac{\mu}{\varrho} \right)_{\text{wahr}};$$

im andern Grenzfall nur einer Schicht, also für $m \cdot k = 1$ erhält man demgegenüber:

$$(19) \quad \begin{cases} \frac{I_k}{I_0} = p + q \cdot e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{wahr}} \cdot \left(\frac{M}{F}\right)_{\text{beob.}} \cdot \frac{1}{q}} \\ \quad = p + q \cdot e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{wahr}} \cdot (q \cdot d)_{\text{wahr}}}, \end{cases}$$

also ein Ergebnis, das von p abhängig ist und daher fehlerhaft sein muß.

Rechnen wir beispielsweise damit, es sei

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{wahr}} \cdot \left(\frac{M}{F}\right)_{\text{beob.}} = 1,$$

weil dann

$$\left(\frac{I}{I_0}\right) \sim 0,3679$$

wird, wofür nach Großkurth⁵⁾ die Meßgenauigkeit am größten ist, und setzen wir beispielsweise $p = 10\%$, so ergeben sich nach (16) für verschiedene Schichtzahlen die in Tab. 6 zusammengestellten Fehler Δ in Prozenten von μ/ρ .

Tabelle 6

Fehler Δ des μ/ρ ,
berechnet in Abhängigkeit
von der Schichtzahl für $p = 0,1$

Zahl der Schichten	$\Delta \frac{\mu}{\rho}$
1	- 7,4 %
2	- 3,2
5	- 1,19
10	- 0,57

Rechnet man, um den fehlerhaften Verlauf der Absorptionsäste auch zeichnerisch deutlicher hervortreten zu lassen, mit $p = 20\%$, so ergibt sich für eine Schicht ($m \cdot k = 1$) die in Fig. 3 (mittlere Kurve) dargestellte gekrümmte Abweichung der Absorptionsäste gegen das $C \cdot \lambda^3$ -Gesetz. Die untere, stark gekrümmte Kurve der Fig. 3 zeigt zum Vergleich den krassen Fall für $p = 90\%$ und $m \cdot k = 10$, während die obere Kurve dem $C \cdot \lambda^3$ -Gesetz entspricht.

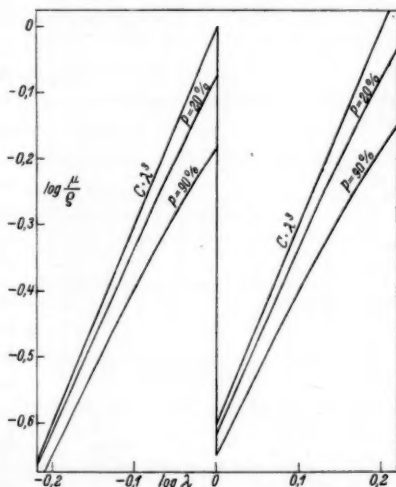


Fig. 3. Krümmung der Absorptionsäste infolge von Löchern im Filter

Man erkennt, daß

1. mit zunehmender Wellenlänge die Abweichung größer wird;
2. beim Vergleich der Äste in unmittelbarer Nachbarschaft der Kante der kurzwellige weniger steil erscheint als der langwellige, also $n_k < n_i$;
3. die Beobachtungswerte eine zu kleine Neigung der Absorptions-
äste und damit ein zu kleines n des $C \cdot \lambda^n$ -Gesetzes vortäuschen;
4. für Bereiche derselben μ/ρ -Werte beiderseits der Kante der Beobachtungsfehler gleich sein müßte, also $n_k \sim n_i < n$;
5. der Sprung zu klein gemessen wird.

d) *Versuche.* Um den Fall c möglichst gut realisieren zu können, wurden Filter Nr. 597 von Schleicher und Schüll von 5,5 cm Durchmesser verwendet. Ihre Saugfähigkeit ist verhältnis-

mäßig groß: jedes vermag etwa 0,4 ccm Wasser aufzusaugen. Auch darf damit gerechnet werden, daß ihre Struktur im wesentlichen gleichartig ist.

Für die Wahl der als Absorbens dienenden Verbindung war folgendes maßgebend. Erstens soll sie möglichst wenige und dabei leichtatomige Komponenten und kein Kristallwasser enthalten, damit nicht hierdurch die Absorption des Elementes, auf das es ankommt, wesentlich beeinflußt wird. Zweitens soll sie luftbeständig sein. Und drittens soll sie so löslich sein, daß schon die von einem einzigen Filterpapier aufgesaugte Lösungsmenge soviel Substanz

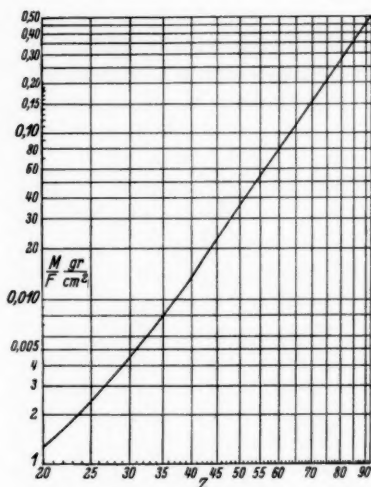


Fig. 4. Günstigste Werte für M/F

enthält, wie zur Absorptionsmessung für beide Äste links und rechts der K-Kante erforderlich ist. Welche Masse pro Flächeneinheit in gr/cm^2 nötig ist, um mit ein und demselben Filter die Äste beiderseits der K-Kante so weit wie möglich ausmessen zu können, und zwar entsprechend den Genauigkeitsbedingungen von Grosskurth⁵⁾ für die günstigsten Beobachtungswerte I/I_0 , zeigt Fig. 4. Sie ergab sich aus der Erfahrung bei den in vorliegender Arbeit untersuchten Elementen und kann als brauchbarer Wegweiser für Untersuchung der K-Sprünge weiterer Elemente dienen.

Als einzige Verbindung, die obigen Forderungen völlig genügte, fand sich Ammoniumbromid $[NH_4Br]$, Lieferant Schering-Kahlbaum, Reinheitsgrad: DAB 6]. Mit wäßriger, bei $20^\circ C$ gesättigter Lösung wurden 10 einzelne Filter getränkt, und mit jedem derselben wurden beide Äste von $\lambda = 0,560$ bis $\lambda = 1,787$ ÅE ausgemessen. Mit der halben Konzentration wurden ebenfalls 10 einzelne Filter getränkt, und von ihnen je zwei zu einem Satz vereinigt, mit deren jedem wiederum beide Äste durchgemessen wurden. Entsprechendes geschah bei $\frac{1}{4}$ bzw. $\frac{1}{8}$ Konzentration, wobei je 4 bzw. 8 Einzelfilter zu je einem Satz zusammengefaßt wurden; in beiden Fällen wurden die Absorptionsmessungen an 4 Sätzen ausgeführt [Tab. 7*].

Für jeden Satz wurden auf jedem Ast 5 Punkte je dreimal gemessen; insgesamt wurden etwa 700 Einzelbeobachtungen ausgeführt. Bei der Beobachtung von I_0 wurden Filterpapiere in entsprechender Zahl ohne NH_4Br in den Strahlengang gebracht, die so ausgesucht wurden, daß sie bei der außerhalb des Beobachtungsbereiches liegenden sehr langwelligen Strahlung von $\lambda = 2,286$ ÅE innerhalb von etwa $\pm 3\%$ die gleiche Absorption besaßen wie die später mit der Lösung getränkten Filterpapiere. Bei der Absorptionsmessung befanden sich die vorher sorgfältigst getrockneten Filter in einem luftdicht verschlossenen Blechkasten mit zwei Fenstern aus 0,01 mm dickem Cellophan, der Phosphorpentoxyd enthielt; durch Schlitze konnten jeweils die ungetränkten bzw. die getränkten Filterpapiere in den Strahlengang geschwenkt werden.

Die Ergebnisse sind mit in Tab. 7 aufgenommen.

Tabelle 7
Ergebnisse der Untersuchung an Ammoniumbromid

Zahl der Filterpapiere im Satz	Konzentration je Filterpapier	Zahl der aus- gemessenen Sätze	$\frac{\mu_k}{\mu_l}$	$\Delta \frac{\mu_k}{\mu_l}$ in %	n_k	n_l
1	1	10	6,163	- 10,6	2,603	2,628
2	$\frac{1}{2}$	5	6,368	- 7,6	2,697	2,634
4	$\frac{1}{4}$	4	6,504	- 5,6	2,723	2,716
8	$\frac{1}{8}$	4	6,789	—	2,734	2,756

Die sich aus unserer Theorie ergebenden Punkte 1 und 2 ließen sich nicht nachweisen, weil hierfür die Meßgenauigkeit nicht ausreichte. Demgegenüber zeigt sich aber in der Tat entsprechend

*) Es erwies sich leider nicht als möglich, etwa 16 Einzelfilter bei $\frac{1}{16}$ Konzentration zu einem Satz zu vereinigen, da dann im langwelligen Gebiet die Absorption des Filterpapiers selbst gegenüber der des NH_4Br mit etwa 70 % zu stark ins Gewicht fiel.

Punkt 3 mit zunehmender Zahl der Filterpapiere im Satz sowohl auf der kurzwelligen als auch auf der langwelligen Seite der Anstieg von n_k und n_l , und entsprechend Punkt 5 das Anwachsen des beobachteten Sprunges. Wie der Vergleich (nach Umrechnen von NH_4Br auf reines Br) mit den Untersuchungen an anderen Elementen zeigen wird, genügen 8 Filterpapiere im Satz, um den richtigen Wert des Sprunges zu erhalten^{*)}. Um Schlüsse entsprechend Punkt 4 der Theorie aus den Beobachtungen für jede einzelne Konzentration zu ziehen, reichte ebenfalls die Meßgenauigkeit nicht aus. Bildet man aber die Mittelwerte, so erhält man $n_k = 2,689$ und $n_l = 2,684$, die sich nur um weniger als 2‰ unterscheiden, so daß in der Tat $n_k \sim n_l < n$ erfüllt ist.

Das Experiment lehrt also, in Übereinstimmung mit der Theorie, daß man für Absorptionsmessungen niemals weniger als 8 Filter zu einem Satz vereinigen soll, weil sonst sowohl das n des $C \cdot \lambda^n$ -Gesetzes als auch der Sprung zu klein gemessen werden.

Es ist reizvoll zu prüfen, ob sich wenigstens angenähert angeben läßt, welcher Bruchteil p für die benutzten Filter gilt. Wir legen die Beobachtungen am NH_4Br zugrunde. Da, wie wir sahen, für 8 hintereinander gelegte Filterpapiere von je $\frac{1}{8}$ Konzentration schon der richtige Wert des Sprunges gemessen wird, so dürfen wir die Werte als wahr zugrunde legen, die hierfür an der K -Kante auf der kurzwelligen bzw. langwelligen Seite beobachtet wurden, nämlich $(\mu d)_k = 0,950$ bzw. $(\mu d)_l = 0,140$. Für ein einzelnes Filter der Konzentration 1 ergab sich (als Mittelwert aus 10 Exemplaren) der zu kleine Wert des Sprunges $\frac{\mu_k}{\mu_l} = 6,163$. Wir erhalten mit Hilfe dieser drei Beobachtungswerte aus (13)

$$(20) \quad \left(\frac{\mu_k}{\mu_l} \right)_{\text{beob.}} = 6,163 = \frac{\log [p + (1-p) \cdot e^{-0,950}]}{\log [p + (1-p) \cdot e^{-0,140}]}$$

als Bestimmungsgleichung für p . Indem man versuchsweise einige Werte für dieses einsetzt, findet man, daß diese Gleichung am besten für etwa $p = 0,18$ erfüllt ist. Hinsichtlich der Zuverlässigkeit dieses Ergebnisses sei bemerkt, daß ein Unterschied von -1‰ in μ_k/μ_l bei p etwa 14‰ seines Wertes ausmacht.

^{*)} Eine interessante Bestätigung liefert der Vergleich der von H. Küstner¹¹⁾ und von K. Schulz¹²⁾ beobachteten L -Sprünge. Die Ergebnisse beider stimmen sehr gut überein, obgleich Küstner Sätze aus Filterpapier zur Absorptionsmessung verwandte, die aus etwa 8 getränkten Einzelfiltern zusammengesetzt waren, während Schulz auf glatte Unterlagen aufgedampfte Metallschichten verwandte. Auch das beweist, daß 8 Filterpapiere hintereinander ausreichend sind.

Rechnet man zur Probe aus, wie groß der Sprung für 8 übereinander gelegte Filter zu je $\frac{1}{8}$ Konzentration für $p = 0,18$ wird [wobei man die Exponenten in (20) durch 8 zu dividieren hat], so erhält man 6,66, während die Beobachtung als Mittelwert aus 4 Filtersätzen 6,789 ergab; die Übereinstimmung auf 1,9% ist recht befriedigend.

In Fig. 5a und b sind zwei Mikroaufnahmen eines gefärbten Filterpapiers wiedergegeben, und zwar bei a senkrecht zur Oberfläche, während b die Aufsicht auf eine Schnittfläche darstellt. Die

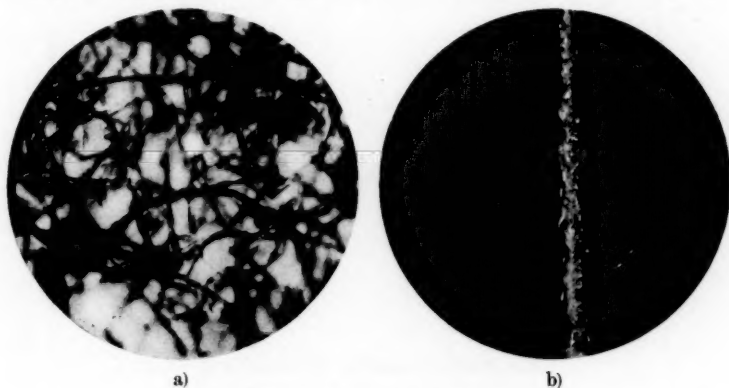


Fig. 5. Mikroaufnahmen von Filterpapier,
a) senkrecht zur Oberfläche, b) Schnitt

einzelnen Papierfasern liegen, wie die Haare eines verfilzten Bartes, wirt durcheinander; die Abstände der Fasern sind durchschnittlich weit größer als deren Durchmesser. Bisweilen findet man Stellen, an denen nahezu ganz durchgehende Löcher vorhanden sind (Fig. 5b). Bei direkter Beobachtung läßt sich erkennen, daß sich eine aufgesogene Lösung beim Trocknen in feinsten Kriställchen längs der Faseroberfläche abscheidet. Ein mit einer Lösung getränktes und wieder getrocknetes Filterpapier stellt also in keiner Weise eine homogene Masse dar, sondern ein verhältnismäßig lockeres Gefüge wirt durcheinander geflochtener Röhrchen, deren Wandungen aus feinsten Kristalliten bestehen.

V. Die charakteristische Sekundärstrahlung des Filters

1. Die in die Kammer gelangende Primärstrahlung

Von einem Flächenelement des Strahlers (Fig. 6) gehe allseitig die Energie E_0 aus. Der Strahler stehe senkrecht zur optischen Achse. Der Abstand des Filters vom Strahler sei a und von der

Kammerblende b . Fläche und Radius von Filter bzw. Kammerblende seien F_F und R_F bzw. F_K und R_K , wobei R_K und R_F klein gegen a und b seien.

Wegen der Schlagschattenwirkung haben wir zwei Fälle I und II beiderseits eines Grenzfalles zu untersuchen, die sich aus

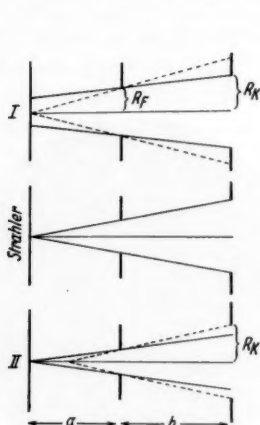


Fig. 6.

Zur charakteristischen Filterstrahlung

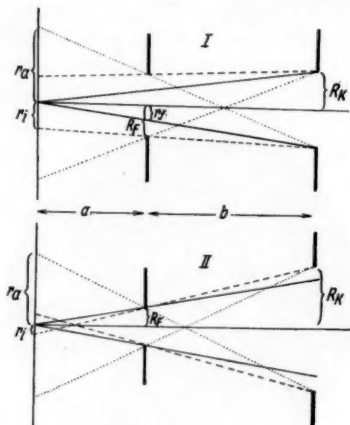


Fig. 7.

den Größenverhältnissen R_K/R_F ergeben; dies veranschaulicht Fig. 6; die Bedingungen gibt Tab. 7 in Zeile 1.

Wir behandeln im folgenden beide Fälle an Hand von Fig. 7, und η .

Der Kernstrahl geht von einer kreisrunden Strahlerfläche mit dem Radius r_i aus; zwischen r_i und r_a wird Strahlung emittiert, die der Schlagschattenbildung unterworfen ist. Aus einfachen geometrischen Proportionen folgen für r_i und r_a die Werte von Zeile 2 und 3 der Tab. 7. Über den Intensitätsabfall im Schlagschattenbereich zwischen r_i und r_a gibt die Rechnung von Arends¹³⁾ und Fig. 4 daselbst Aufschluß, wenn wir in dieser in M die Strahlermitte, in seinem II das Filter und in seinem I die Kammerblende annehmen. Dann wird beziehentlich $\varrho_1 = R_K$, $\varrho_2 = R_F$, $w = a$, und $m = b$. Den Intensitätsabfall für die Maße von Arends' Anordnung gibt seine Fig. 5. Wir rechnen mit einer etwas gröberen Näherung als er, indem wir entsprechend Fig. 8 die Kurve des Intensitätsabfalls durch die ausgezogene Gerade ersetzen. Ihre Gleichung lautet

$$y = - \frac{x}{r_a - r_i} + \frac{r_a}{r_a - r_i}.$$

Tabelle 7

	Fall I	Grenzfall	Fall II	Zeile
Bedingung	$\frac{R_K}{R_F} < \frac{a+b}{a}$	$\frac{R_K}{R_F} = \frac{a+b}{a}$	$\frac{R_K}{R_F} > \frac{a+b}{a}$	1
r_i	$R_F - \frac{a}{b} \cdot (R_K - R_F)$	0	$\frac{a}{b} \cdot (R_K - R_F) - R_F$	2
r_a	$R_F + \frac{a}{b} (R_K + R_F)$	$2 \frac{a}{b} \cdot R_K$	$\frac{a}{b} \cdot (R_K + R_F) + R_F$	3
Schlagschatten	$\frac{\pi}{3} \cdot (r_a^2 + r_a \cdot r_i + r_i^2)$ $= \frac{1}{3b^2} \cdot [3(a+b)^2 \cdot F_F + a^2 \cdot F_K]$	$\frac{\pi}{3} \cdot r_a^2$ $= \frac{4}{3} \cdot \frac{a^2}{b^2} \cdot F_K$	$\frac{\pi}{3} (r_a^2 + r_a \cdot r_i + r_i^2)$ $= \frac{1}{3b^2} \cdot [(a+b)^2 \cdot F_F + 3a^2 \cdot F_K]$	4 5
Energie, die innerhalb des Kernstrahls von einem Flächenelement des Strahlers aus in die Kammerblende gelangt	$E_0 \cdot \frac{r_f^2 \cdot \pi}{4\pi a^2}$ $= E_0 \cdot \frac{F_K}{4\pi} \cdot \frac{1}{(a+b)^2}$	$E_0 \cdot \frac{F_F}{4\pi \cdot a^2}$	$E_0 \cdot \frac{F_F}{4\pi \cdot a^2}$	6
Energie, die von einem Flächenelement des Strahlers insgesamt in die Kammerblende gelangt	$E_0 \cdot F_K \cdot \frac{3 \cdot (a+b)^2 \cdot F_F + a^2 \cdot F_K}{12\pi \cdot b^2 \cdot (a+b)^2}$	$E_0 \cdot F_F \cdot F_K \cdot \frac{1}{3\pi b^2}$	$E_0 \cdot F_F \cdot \frac{(a+b)^2 \cdot F_F + 3a^2 \cdot F_K}{12\pi \cdot a^2 \cdot b^2}$	7

Für den Schlagschattenbereich haben wir dann zu integrieren

$$2\pi \cdot \int_{r_i}^{r_a} x \cdot \left[\frac{r_a}{r_a - r_i} - \frac{x}{r_a - r_i} \right] \cdot dx = \frac{2\pi}{r_a - r_i} \cdot \left[\frac{r_a^3}{6} - r_i^2 \cdot \left(\frac{r_a}{2} - \frac{r_i}{3} \right) \right].$$

Fügen wir hierzu den Kernbereich $r_i^2 \pi$, so erhalten wir für den Gesamtbereich

$$\frac{\pi}{3} \cdot (r_a^2 + r_a \cdot r_i + r_i^2),$$

was sich gemäß Tab. 7 durch Einsetzen der Werte für r_i und r_a auf die daselbst in Zeile 5 gegebene Form bringen läßt. Multiplizieren wir dies mit der Energie, die innerhalb des Kernstrahls von einem Flächenelement des Strahlers aus in die Kammerblende eintritt (Zeile 6), so erhalten wir die *gesamte Primärenergie*, die von einem Flächenelement her in die Kammer gelangt (Zeile 7). Es

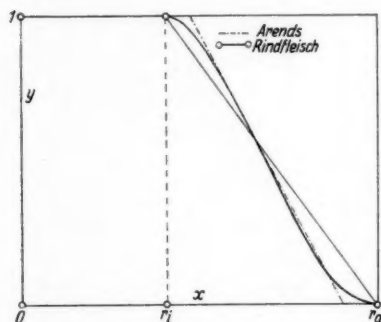


Fig. 8. Intensitätsabfall im Schlagschatten (schematisch). Näherung bei Arends und bei Rindfleisch

muß selbstverständlich stets der Radius des Strahlers $R_s \geq r_a$ sein. Bei den Versuchen war diese Forderung erfüllt.

2. Die charakteristische Strahlung des Filters

a) Da von jedem Flächenelement des Strahlers die Energie E_0 ausgeht, so trifft das Filter von allen Punkten des Strahlers her die Energie

$$E_0 \cdot F_s \cdot \frac{F_F}{4\pi \cdot a^2},$$

wobei F_s die gesamte Strahlerfläche bedeutet. Von der Energie, die auf ein Flächenelement des Filters auffällt, möge der Bruchteil P als Sekundärenergie allseitig emittiert werden. Dann fällt von ihr in die Kammerblende nur der Bruchteil

$$\frac{F_K}{4\pi b^2}.$$

Also tritt in die Kammer die Sekundärenergie

$$P \cdot E_0 \cdot \frac{F_s F_F F_K}{16\pi^2 a^2 b^2}.$$

Berücksichtigen wir nun, daß die Primärstrahlung in dem Filter auf den Bruchteil $e^{-\mu_P d}$ geschwächt wird, so folgt: die in die Kammer-

blende fallende Sekundärenergie verhält sich zu der in die Kammerblende fallende Primärenergie im Falle I wie

$$(21) \quad \left(\frac{E_c}{E_p} \right)_I = P \cdot e^{+\mu_p d} \cdot \frac{3}{4\pi} \cdot F_S \cdot F_F \cdot \frac{(a+b)^2}{a^2} \cdot \frac{1}{3 \cdot (a+b)^2 \cdot F_F + a^2 \cdot F_K}$$

und im Falle II wie

$$(22) \quad \left(\frac{E_c}{E_p} \right)_{II} = P \cdot e^{+\mu_p d} \cdot \frac{3}{4\pi} \cdot F_S \cdot F_K \cdot \frac{1}{(a+b)^2 \cdot F_F + 3a^2 \cdot F_K}$$

b) Berechnung von P . Wir vernachlässigen die Schrägdurchstrahlung des Filters, da a und b groß gegen R_F und R_K sind. In der Tiefenschicht zwischen x und $(x+d)$ entsteht die charakteristische Sekundärstrahlung

$$E_0 \cdot e^{-\mu_F x} \cdot u_K \cdot \left(1 - \frac{\tau_i}{\tau_k} \right)_K \cdot \tau_p \cdot dx,$$

worin u_K der Ausbeutekoeffizient der charakteristischen K -Strahlung ist; auf dem Wege bis zum Austritt aus dem Filter der Dicke d sinkt ihre Intensität auf den Bruchteil

$$e^{-\mu_c(d-x)}.$$

Also ist

$$(23) \quad \left\{ \begin{aligned} P &= u_K \cdot \left(1 - \frac{\tau_i}{\tau_k} \right)_K \cdot \tau_p \cdot e^{-\mu_c d} \cdot \int_0^d e^{-(\mu_p - \mu_c)x} dx \\ &= u_K \cdot \left(1 - \frac{\tau_i}{\tau_k} \right)_K \cdot \tau_p \cdot e^{-\mu_c d} \cdot \frac{1 - e^{-(\mu_p - \mu_c)d}}{\mu_p - \mu_c} \end{aligned} \right.$$

c) Ionisation i und Energie E . Es gilt nach Glocker¹⁹⁾

$$(24) \quad \frac{i}{E} = F(\lambda) = \frac{\tau + \sigma_E}{\mu} \cdot (1 - e^{-\mu \cdot R}),$$

wobei sich τ , σ_E und μ auf Luft beziehen und R die Länge der Ionisationskammer ist. Also ist

$$(25) \quad \frac{i_c}{i_p} = \frac{E_c}{E_p} \cdot \frac{F(\lambda_c)}{F(\lambda_p)}.$$

Das $F(\lambda)$ wurde von Arends¹³⁾ tabuliert.

Damit erhalten wir für das Verhältnis der Ionisation durch charakteristische Filterstrahlung zur Ionisation durch gefilterte Primärstrahlung im Falle I

$$(26) \quad \left\{ \begin{aligned} \left(\frac{i_c}{i_p} \right)_I &= \left[\frac{3}{4\pi} \cdot \frac{F_S \cdot F_F}{3 \cdot (a+b)^2 \cdot F_F + a^2 \cdot F_K} \cdot \frac{(a+b)^2}{a^2} \right] \\ &\quad \cdot \left\{ u_K \cdot \left(1 - \frac{\tau_i}{\tau_k} \right)_K \right\} \cdot \tau_p \cdot \frac{e^{+(\mu_p - \mu_c)d} - 1}{\mu_p - \mu_c} \cdot \frac{F(\lambda_c)}{F(\lambda_p)} \end{aligned} \right.$$

von 0,7 mm Dicke schwächt die Sr-Strahlung auf etwa 15%; das genügt noch, um damit messen zu können. Die charakteristische Cu-Strahlung wird in 0,7 mm Al auf etwa 0,07% geschwächt, und das ist nicht mehr nachweisbar. Wir legen nun das Al-Filter und das Cu-Filter gegeneinander und bringen sie zusammen abwechselnd in der Reihenfolge Al-Cu und Cu-Al in den Gang der Sr-Strahlung. Diese durchsetzt in beiden Fällen dieselben Filter; i_p ist also in beiden Fällen dasselbe. Aber im ersten Fall kann die charakteristische Cu-Strahlung in die Kammer gelangen, so daß $i_p + i_c$ beobachtet wird, während sie im zweiten Fall im Al völlig unterdrückt wird, und es wird nur i_p gemessen. Aus beiden Beobachtungen folgt i_c/i_p . Die Messungen wurden an einem Cu-Filter von 0,0054 mm Dicke mit Sr-Strahlung und einem solchen von etwa 0,01 mm Dicke mit Mo-Strahlung durchgeführt.

Tabelle 10
 i_c/i_p in % für Cu-Filter beobachtet und berechnet

Primärstrahlung	Strontium $\lambda_p = 0,876$		Molybdän $\lambda_p = 0,709$	
Dicke des Filters	0,0054 mm		0,010 mm	
	beob.	ber.	beob.	ber.
Ohne Selektivfilter	1,5	1,2	2,5	2,7
Mit Selektivfilter	0,22	0,20	0,17	0,18

Den Vergleich zwischen Beobachtung und Berechnung zeigt Tab. 10. Als berechnete Werte konnten für Sr-Strahlung die der Tab. 8 benutzt werden; für Mo-Strahlung wurde aus Tab. 8 und 9 auf die Dicke von 0,01 mm Cu interpoliert. Die Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung ist so gut, wie es bei den kleinen Effekten überhaupt erwartet werden kann.

Die Beobachtungen noch näher an der K-Kante auszuführen ist leider nicht möglich, da dann die Primärwellenlänge der charakteristischen Cu-Strahlung ($\lambda_c = 1,539$ ÅE) immer näher kommt und daher wie diese in dem Al-Filter völlig unterdrückt wird.

Das Filterdifferenzverfahren ist seiner Natur nach auf die Verwendung breiter Strahlenbündel angewiesen. Es erscheint daher vielleicht auf den ersten Blick so, als sei dies wegen des störenden Einflusses charakteristischer Filterstrahlung ein Nachteil gegenüber dem mit engen Strahlenbündeln arbeitenden Kristallmonochromator. *In Wirklichkeit ist das Umgekehrte der Fall.* Wie wir zeigen werden, ist die Bestimmung von Masse pro Flächeneinheit beim Filter von so grundlegender Bedeutung, daß hierin eine größere Fehlerquelle liegt als in der Schwächungsmessung. Die Masse pro Flächen-

einheit läßt sich aber viel genauer bei großen Filtern bestimmen als bei kleinen. Der Fehler des Ergebnisses wird daher kleiner, wenn man M/F an großen Filtern genau bestimmt, die hohe Intensität und Monochromasie des Filterdifferenzverfahrens ausnutzt und den kleinen Einfluß der charakteristischen Filterstrahlung, falls dies überhaupt nötig ist, durch Korrektur beseitigt, als wenn man bei Benutzung des Kristallmonochromators zwar keine charakteristische Filterstrahlung zu berücksichtigen hat, dafür aber geringere Intensität, Monochromasie und Meßgenauigkeit von M/F in Kauf nimmt. Auch die Durchstrahlung verschiedener Stellen eines größeren Filters und Mittelwertbildung vermag diesen Nachteil nur zum Teil auszugleichen.

VI. Die Darstellung der Ergebnisse

a) Ob man die an der K-Kante gemessenen Werte von μ/ρ auf die Wellenlänge λ_K der Kante oder auf die Atomnummer Z des Absorbenten bezieht, ist prinzipiell gleichgültig, da zwischen beiden Größen eine feste Beziehung besteht. Es werden daher im folgenden die Ergebnisse immer sowohl in Abhängigkeit von λ_K als auch von Z gegeben.

Trägt man den Logarithmus der Beobachtungen von

$$\frac{\mu_k}{\rho}, \frac{\mu_i}{\rho}, \frac{\mu_k}{\rho} - \frac{\mu_i}{\rho} = \frac{\tau_k}{\rho} - \frac{\tau_i}{\rho} \quad \text{oder} \quad \frac{\mu_k}{\mu_i}$$

in Abhängigkeit von $\log \lambda_K$ oder von $\log Z$ auf, so streuen die Punkte in jedem Fall so wenig um eine Gerade, daß es berechtigt erscheint, nach der Methode der kleinsten Quadrate die Koeffizienten für diese zu berechnen*). Das bringt den Vorteil mit sich, daß man obige Größen durch

$$k \cdot \lambda^s \quad \text{oder} \quad K \cdot Z^t$$

darstellen kann. Bildet man die Differenz Δ der Einzelbeobachtungen gegen die so berechneten Funktionswerte, so schwanken in der Tat in allen Fällen die Vorzeichen von Δ völlig unregelmäßig. In Tab. 11 sind die so errechneten Koeffizienten zusammengestellt; der mittlere prozentische Beobachtungsfehler ε ist in der letzten Spalte angegeben. Er ist der gleiche für die Abhängigkeit von λ_K wie von Z . Fig. 9 zeigt die beobachteten Werte von $\log \frac{\mu_k}{\mu_i}$ in Abhängigkeit von $\log Z$. Die ausgezogene Gerade ist die nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnete. Die beiden gestrichelten Parallelen entsprechen einem Fehlerintervall von $\pm 5\%$. Außer den Beobachtungen des Verf. sind noch diejenigen von Biermann¹⁴⁾, Grothey⁷⁾, Schulz¹²⁾

*) Zur Berechnung der Geraden wurden außer allen Werten des Verf. noch der von Biermann¹⁴⁾ für den K-Sprung von Al verwendet.

Tabelle 11
Ergebnisse für μ_k und μ_l

	$k \cdot \lambda^2$		$K \cdot Z^4$		$\pm s$ in %
	k	s	K	t	
$\frac{\mu_k}{\varrho}$	173,87	1,6214	43 574 000	-3,5357	7,4
$\frac{\mu_l}{\varrho}$	24,08	1,3355	673 610	-2,9121	7,9
$\left(\frac{\mu_k}{\varrho}\right) - \left(\frac{\mu_l}{\varrho}\right) = \left(\frac{\tau_k}{\varrho}\right) - \left(\frac{\tau_l}{\varrho}\right)$	148,38	1,6685	53 324 000	-3,6382	8,2
$\frac{\mu_k}{\mu_l}$	7,2053	0,2843	63,868	-0,6207	1,8

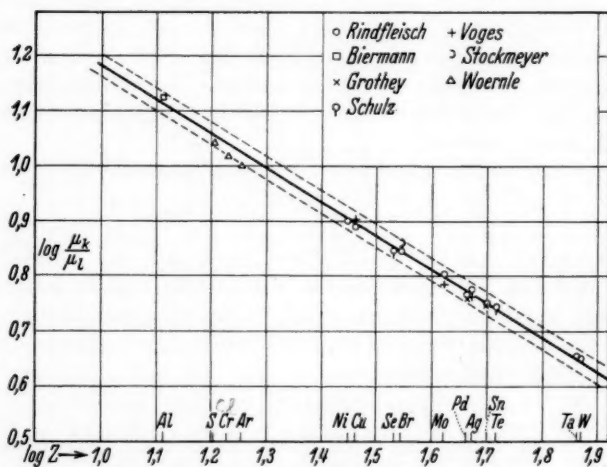


Fig. 9. Ergebnisse von Rindfleisch für μ_k/μ_l
in logarithmischer Darstellung (statt „Cr“ lies: „Cl“)

und Voges¹⁵⁾ eingetragen, die alle im Laboratorium für medizinische Physik nach dem Filterdifferenzverfahren ausgeführt wurden; dabei wurden nur solche Messungen herangezogen, bei denen beiderseits der K -Kante dasselbe Filterexemplar benutzt worden war, auch wurden die Versuche mit Rh, Cd und In weggelassen, da diese Filterexemplare nicht so einwandfrei und lochfrei waren wie alle anderen. Wie man erkennt, streuen die Meßpunkte um die berechnete Gerade innerhalb etwa $\pm 3\%$. Von den an anderer Stelle nach der Kristallmethode gewonnenen Ergebnissen sind die von Stockmeyer¹⁶⁾ und von Woernle¹⁷⁾ eingetragen, die $\pm 4-6\%$

von der Geraden abweichen. Die außerordentliche Verbesserung gegenüber den in Fig. 1 dargestellten, stark voneinander abweichenden Werten der anderen Autoren tritt hier deutlich zutage.

b) Nach Bohr besteht die Beziehung

$$(29) \quad \nu \sim R \cdot Z^2,$$

nach Moseley

$$(30) \quad \nu \sim R \cdot (Z - 1)^2.$$

Es erhebt sich deshalb die Frage, ob es besser gewesen wäre, die hier beobachteten Größen der Tab. 11 in Abhängigkeit von $(Z - 1)$ darzustellen. Berechnet man für die rein quadratischen Formen (29) und (30)

$$\frac{\sqrt{\frac{\nu}{R}}}{Z} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\sqrt{\frac{\nu}{R}}}{Z-1},$$

so müßten sich Konstanten ergeben. Wie Tab. 12 zeigt, die nach den experimentell sichergestellten $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ -Werten von Lindh¹⁸⁾, Tab. 51 daselbst, berechnet wurde, ändert sich aber im untersuchten

Tabelle 12

Vergleich der Beziehungen nach Bohr und Moseley mit der des Verf.

Z	$\frac{\sqrt{\frac{\nu}{R}}}{Z}$	$\frac{\sqrt{\frac{\nu}{R}}}{Z-1}$	$\frac{2,1894}{Z} \sqrt{\frac{2153,8}{\lambda}}$
12	0,816	0,890	0,9986
20	0,862	0,908	1,0066
35	0,900	0,926	0,9990
50	0,927	0,946	0,9973
65	0,952	0,968	0,9990
80	0,990	0,990	1,0085
90	0,997	1,008	1,0153

Frequenzbereich die erste Form um etwa 18%, die zweite um etwa 11%. Keine der beiden Formen gibt eben die bekannte leichte Krümmung des Moseleyschen Diagramms wieder. Berechnet man aber aus den Zahlenwerten der letzten Zeile von Tab. 11 aus

$$(31) \quad k \cdot \lambda^2 = K \cdot Z^4$$

die Beziehung zwischen λ und Z , so erhält man

$$(32) \quad \nu \sim \frac{1}{\lambda_K} = \frac{Z^{4,1894}}{2153,8}$$

oder

$$(33) \quad 1 = \frac{2,1894}{Z} \sqrt{\frac{2153,8}{\lambda}}.$$

Tabelle 11
Ergebnisse für μ_k und μ_l

	$k \cdot \lambda^2$		$K \cdot Z^4$		$\pm s$ in %
	k	s	K	t	
$\frac{\mu_k}{\varrho}$	173,87	1,6214	43 574 000	-3,5357	7,4
$\frac{\mu_l}{\varrho}$	24,08	1,3355	673 610	-2,9121	7,9
$\left(\frac{\mu_k}{\varrho}\right) - \left(\frac{\mu_l}{\varrho}\right) = \left(\frac{\tau_k}{\varrho}\right) - \left(\frac{\tau_l}{\varrho}\right)$	148,38	1,6685	53 324 000	-3,6382	8,2
$\frac{\mu_k}{\mu_l}$	7,2053	0,2843	63,868	-0,6207	1,8

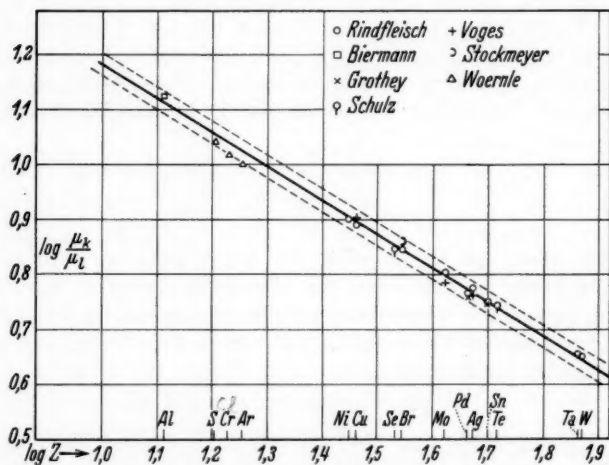


Fig. 9. Ergebnisse von Rindfleisch für μ_k/μ_l
in logarithmischer Darstellung (statt „Cr“ lies: „Cl“)

und Voges¹⁵⁾ eingetragen, die alle im Laboratorium für medizinische Physik nach dem Filterdifferenzverfahren ausgeführt wurden; dabei wurden nur solche Messungen herangezogen, bei denen beiderseits der K -Kante dasselbe Filterexemplar benutzt worden war, auch wurden die Versuche mit Rh, Cd und In weggelassen, da diese Filterexemplare nicht so einwandfrei und lochfrei waren wie alle anderen. Wie man erkennt, streuen die Meßpunkte um die berechnete Gerade innerhalb etwa $\pm 3\%$. Von den an anderer Stelle nach der Kristallmethode gewonnenen Ergebnissen sind die von Stockmeyer¹⁶⁾ und von Woernle¹⁷⁾ eingetragen, die $\pm 4-6\%$

von der Geraden abweichen. Die außerordentliche Verbesserung gegenüber den in Fig. 1 dargestellten, stark voneinander abweichenden Werten der anderen Autoren tritt hier deutlich zutage.

b) Nach Bohr besteht die Beziehung

$$(29) \quad \nu \sim R \cdot Z^2,$$

nach Moseley

$$(30) \quad \nu \sim R \cdot (Z-1)^2.$$

Es erhebt sich deshalb die Frage, ob es besser gewesen wäre, die hier beobachteten Größen der Tab. 11 in Abhängigkeit von $(Z-1)$ darzustellen. Berechnet man für die rein quadratischen Formen (29) und (30)

$$\frac{\sqrt{\frac{\nu}{R}}}{Z} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\sqrt{\frac{\nu}{R}}}{Z-1},$$

so müßten sich Konstanten ergeben. Wie Tab. 12 zeigt, die nach den experimentell sichergestellten $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ -Werten von Lindh¹³⁾, Tab. 51 daselbst, berechnet wurde, ändert sich aber im untersuchten

Tabelle 12
Vergleich der Beziehungen nach Bohr und Moseley mit der des Verf.

Z	$\frac{\sqrt{\frac{\nu}{R}}}{Z}$	$\frac{\sqrt{\frac{\nu}{R}}}{Z-1}$	$\frac{2,1894}{Z} \sqrt{\frac{2153,8}{\lambda}}$
12	0,816	0,890	0,9986
20	0,862	0,908	1,0066
35	0,900	0,926	0,9990
50	0,927	0,946	0,9973
65	0,952	0,968	0,9990
80	0,990	0,990	1,0085
90	0,997	1,008	1,0153

Frequenzbereich die erste Form um etwa 18%, die zweite um etwa 11%. Keine der beiden Formen gibt eben die bekannte leichte Krümmung des Moseleyschen Diagramms wieder. Berechnet man aber aus den Zahlenwerten der letzten Zeile von Tab. 11 aus

$$(31) \quad k \cdot \lambda^2 = K \cdot Z^4$$

die Beziehung zwischen λ und Z , so erhält man

$$(32) \quad \nu \sim \frac{1}{\lambda_K} = \frac{Z^{2,1894}}{2153,8}$$

oder

$$(33) \quad 1 = \frac{2,1894}{Z} \sqrt{\frac{2153,8}{\lambda}}.$$

Wie aus der letzten Spalte von Tab. 12 hervorgeht, ist in der Tat die Beziehung (33) innerhalb des durchmessenen Bereichs auf einige Promille erfüllt, und auch bei Extrapolation bis $Z = 90$ wird die Abweichung nicht größer als 1,5%. Die Zahlenwerte der Funktionen (32) und (33) kommen also offenbar denjenigen sehr nahe, die man erhalten hätte, wenn man die entsprechenden Beziehungen direkt aus den Werten für Z und $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ der Tab. 51 von Lindh für alle bisher untersuchten Elemente berechnet hätte. Durch eine Darstellung unserer Größen der Tab. 11 in Abhängigkeit von $(Z - 1)$ wäre also offenbar nichts gewonnen worden.

c) Wie aus Tab. 11 hervorgeht, beträgt der mittlere prozentische Fehler ε für alle Größen, die ρ enthalten, etwa $\pm 8\%$. Nur für μ_k/μ_i , wo sich das ρ kürzt, bleibt ε kleiner als $\pm 2\%$. Das beweist, daß die Unsicherheit beim Fortschreiten von Element zu Element auf der Bestimmung von M/F beruht, die das ρ liefert, und daß die Genauigkeit unserer Ionisationsmessung der Schwächung monochromatischer Röntgenstrahlen nach dem Filterdifferenzverfahren selbst wesentlich größer ist als die Genauigkeit der Bestimmung von M/F . Man erkennt hieraus, wie wichtig es war, beiderseits der K -Kante mit ein und demselben Filter zu arbeiten.

Es ist vielfach der Auffassung Ausdruck gegeben, daß beim Übergang von Element zu Element keine Kontinuität der Schwächungsgesetze bestehe und vielmehr jedem Element seine eigene Schwächungsformel zukomme. Die hier durchgeführte systematische Durchmessung der K -Sprünge unter Verwendung der gleichen Filterexemplare beiderseits der K -Kante, in die die Bestimmung von Masse pro Flächeneinheit nicht mehr eingeht, zeigt aber, daß doch eine Kontinuität der Absorptionserscheinungen innerhalb einer mittleren Beobachtungsfehlergrenze von $\pm 1,8\%$ besteht. Dieser Befund macht es wahrscheinlich, daß die bisherigen Ergebnisse für die Schwächungsgesetze der Einzelelemente durch Unvollkommenheit des Filtermaterials so ungünstig beeinflusst wurden, daß das Gesetz ihres kontinuierlichen Fortschreitens von Element zu Element entstellt wurde.

Leider kennen wir heute noch nicht den wahren Wert von σ/ρ in Abhängigkeit von λ und Z genau genug, um nach Abziehen desselben von μ_k/ρ und μ_i/ρ auch τ_k/τ_i mit der Genauigkeit von $\pm 1,8\%$ zu erhalten, die unser μ_k/μ_i nach Tab. 11 besitzt. Es ist aber folgender Umstand wichtig: ist σ/ρ erst einmal genau bekannt, so kann man es nachträglich von den Werten μ_k/ρ und μ_i/ρ abziehen, die Tab. 11 in Zeile 1 und 2 gibt, und erhält dann, obgleich ihr

mittlerer Fehler $\varepsilon = \pm 8^0/0$ beträgt, dennoch auch das τ_k/τ_l mit einer Genauigkeit von $\pm 1,8^0/0$.

d) Streuung. Bekanntlich hat Jönsson²⁰⁾ angegeben, es sei für die K-Kante

$$(34) \quad \frac{\tau_k}{\tau_l} = \frac{\lambda_{L_l}}{\lambda_K},$$

wobei λ_{L_l} die Wellenlänge der L_l -Kante ist. Wir stellen seine hiernach berechneten Sprünge unseren Werten für μ_k/μ_l in Fig. 10 gegenüber. Im Gebiet niedriger Atomnummern fallen beide Kurven befriedigend aufeinander. Demgegenüber sinken die μ_k/μ_l -Werte des Verf. in Übereinstimmung mit Grosskurth⁵⁾ für ansteigendes Z mehr und mehr unter die τ_k/τ_l -Werte von Jönsson herab. Es fragt sich, ob dieser Unterschied durch den Einfluß der Streuung erklärt werden kann. Aus Gl.(2) folgt

$$(35) \quad \frac{\sigma}{\varrho} = \frac{\mu_l}{\varrho} \cdot \frac{\frac{\tau_k}{\tau_l} - \frac{\mu_k}{\mu_l}}{\frac{\tau_k}{\tau_l} - 1}.$$

Setzt man hierin die Werte nach Jönsson gemäß (34) und die des Verf. nach Tab. 11 ein, so erhält man die in Tab. 13 zusammengestellten Werte von σ/ϱ , die erforderlich wären, um den Unterschied

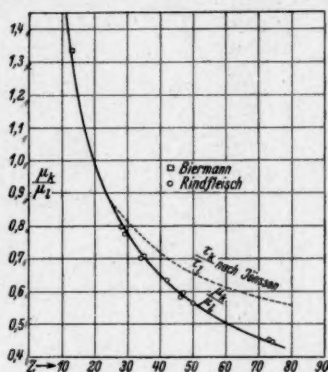


Fig. 10. μ_k/μ_l nach Rindfleisch verglichen mit τ_k/τ_l nach Jönsson

Tabelle 13

Die zur Überführung in die Jönssonsche Beziehung erforderlichen Werte von σ/ϱ

Z	σ/ϱ	Z	σ/ϱ
75	0,62	50	1,25
70	0,68	45	1,43
65	0,79	40	1,66
60	0,90	35	1,91
55	1,04	30	2,30

beider Ergebnisse durch Streuung zu erklären. Bei $Z < 30$ sind diese nicht mehr sehr genau, da sie sich als kleine Differenz großer Zahlen ergeben. Hiernach müßte σ/ϱ einerseits für kleines Z so hohe Werte annehmen, wie sie noch niemals beobachtet wurden; andererseits müßte σ/ϱ mit steigendem Z kleiner werden, was der Erfahrung ebenfalls widerspricht. Es ist auch sonst in keiner Weise

möglich, durch Werte, die mit der bisherigen Erfahrung im Einklang stehen, die beobachtete Kurve in die nach Jönsson berechnete überzuführen. Die Annahme (34) von Jönsson erscheint daher nicht mehr haltbar.

Zusammenfassung

1. Zur Neubestimmung des K -Sprunges werden die Massenschwächungskoeffizienten μ_k/ρ und μ_l/ρ an der K -Kante auf deren kurzwelliger bzw. langwelliger Seite an 8 Elementen und an NH_4Br nach dem Filterdifferenzverfahren von Küstner untersucht.

2. Es wird geprüft, ob die charakteristische Sekundärstrahlung des Absorbens das Ergebnis etwa beeinflusst. In quantitativer Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erweist sich dieser Einfluß als so gering, daß er innerhalb der Meßgenauigkeit liegt.

3. Der Einfluß feinsten Löcher im Filter und deren Verteilung wird nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung sowie experimentell geprüft. In Übereinstimmung von beidem ergibt sich, daß die Meßgenauigkeit zunimmt, wenn man dieselbe Masse des absorbierenden Stoffes (NH_4Br) in Lösung auf möglichst viele Filterpapiere verteilt, die gemeinsam durchstrahlt werden müssen. Bei Filterpapier Nr. 597 von Schleicher und Schüll genügt es, 8 derselben hintereinander zu stellen. Es erweist sich, daß die Fläche eines jeden dieser Filter zu etwa 18% aus Löchern besteht.

4. An Hand zahlreicher und möglichst genauer Messungen an Sn und Cu wird untersucht, ob sich ein Knick der Absorptionsäste nachweisen läßt. Es zeigt sich, daß bei unseren heutigen experimentellen Möglichkeiten für ein einzelnes Element sehr schwer Entscheidendes ausgesagt werden kann, und daß nur Mittelwertbildung aus den Untersuchungen an möglichst vielen Elementen einigermaßen ein Bild der Verhältnisse geben kann.

5. Es wird für die Ausmessung der Absorptionsäste beiderseits der K -Kante stets dasselbe Filterexemplar benutzt. Dabei zeigt sich, daß beim Fortschreiten von Element zu Element die Kontinuität aller Größen, in die die Bestimmung von Masse pro Flächeneinheit eingeht, nur innerhalb von $\varepsilon = \pm 8\%$ erfüllt ist, während sich bei μ_k/μ_l , wo sich die Masse pro Flächeneinheit kürzt, eine Kontinuität innerhalb von $\varepsilon = \pm 1,8\%$ ergibt.

6. Dieser Umstand spricht dafür, daß die Schwächungsgesetze für Röntgenstrahlen von Element zu Element kontinuierlich fortzuschreiten, und daß Ergebnisse, nach denen jedem Element ein Einzelgesetz zukommt, das sich nicht einer Universalformel einfügt, durch die Unvollkommenheit des Filtermaterials bedingt wurden

7. Die Beziehung von Jönsson für den K-Sprung $\frac{\tau_k}{\tau_l} = \frac{\lambda_{L_l}}{\lambda_K}$

läßt sich offenbar nicht mehr aufrecht erhalten, da es sich als nicht möglich erweist, mit Hilfe von Streuwerten, die mit der Erfahrung im Einklang stehen, die vorliegenden Schwächungsmessungen in die Jönssonsche Beziehung überzuführen.

8. Die Größen μ_k/ρ , μ_l/ρ , ihre Differenz und ihr Quotient lassen sich durch Funktionen der Form $k \cdot \lambda^s$ sowie $K \cdot Z^t$ darstellen, worin k , K , s und t Konstanten sind. Sobald σ/ρ genau bekannt ist, kann man aus diesen Funktionen den Absorptionssprung τ_k/τ_l mit einer Genauigkeit von $\pm 1,8\%$ entnehmen.

Herrn Prof. Dr. Küstner danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und deren unermüdliche Förderung; der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Überlassung der Stabilivoltanlage sowie der Dämpfungswaage an Herrn Prof. Dr. Küstner.

Literatur

- 1) F. Kirchner, Handbuch der Experimentalphysik Bd. 24, I. Teil.
- 2) W. Bothe, Handbuch der Physik, 23. S. 2. 2. Aufl.
- 3) H. Küstner, Ztschr. f. Phys. 70. S. 324. 1931.
- 4) H. Küstner, Ztschr. f. Phys. 77. S. 52. 1932.
- 5) K. Grosskurth, Ann. d. Phys. [5] 20. S. 197. 1934.
- 6) H. Küstner, Phys. Ztschr. 28. S. 797. 1927.
- 7) W. Grothey, Ann. d. Phys. [5] 25. S. 577. 1936.
- 8) S. J. M. Allen, Phys. Rev. (2) 27. S. 266. 1926.
- 9) L. H. Martin u. K. C. Lang, Proc. of the Roy. Soc. A 137. S. 199. 1932.
- 10) H. Küstner, Ztschr. f. Phys. 70. S. 468. 1931.
- 11) H. Küstner, Phys. Ztschr. 33. I. S. 46. 1932.
- 12) K. Schulz, Ann. d. Phys. [5] 27. S. 1. 1936.
- 13) E. Arends, Ann. d. Phys. [5] 22. S. 281. 1935.
- 14) H. H. Biermann, Ann. d. Phys. [5] 26. S. 740. 1936.
- 15) F. Voges, Ztschr. f. Phys. 80. S. 542. 1933.
- 16) W. Stockmeyer, Ann. d. Phys. [5] 12. S. 71. 1932.
- 17) B. Woernle, Ann. d. Phys. [5] 5. S. 475. 1930.
- 18) A. Lindh, Handbuch der Experimentalphysik Bd. 24, II. Teil.
- 19) R. Glocker, Ztschr. f. Phys. 43. S. 827. 1927 u. 46. S. 764. 1928.
- 20) E. Jönsson, Upsala, Diss. 1928.

Göttingen.

(Eingegangen 15. Dezember 1936)

Über die Umladung von Alkaliionen durch verschiedene Gase

Von Franz Wolf

(Mit 5 Figuren)

Übersicht: Einleitung. — I. Bemerkungen zu den Versuchen. — II. Ergebnisse. — Zusammenfassung.

Einleitung

Die Untersuchung des Umladungsvorgangs von Alkaliionen in Gasen kann man, um sie unter einem allgemeinen Gesichtspunkt in die Reihe meiner Arbeiten über die Stoßvorgänge zwischen langsamen Ionen und Gasmolekülen¹⁾ einzuordnen, zweckmäßig als einen Teil der experimentellen Erprobung des Resonanzprinzips²⁾ betrachten. Ich habe Versuche für Stöße mit Resonanzverstimmungen zwischen $\Delta = +0,32$ und $-3,00$ Volt bereits in der Arbeit „VI“ durchgeführt und ihre Ausdehnung auf größere Δ beiderlei Vorzeichens in Aussicht gestellt. Ursprünglich war beabsichtigt, die Messungen mit Alkaliionen wegen der außerordentlich großen negativen Werte der Resonanzverstimmung so lange zurückzustellen, bis die Bearbeitung der Stöße zwischen Ionen und Molekülen der in „VI“ benutzten Gase, die durchweg unter kleinerer Resonanzverstimmung verlaufen, beendet sei. Dieser Plan wurde hinfällig, als Herr W. Maurer mich um baldige Angaben über die Umladung von Alkaliionen bat, die er zur richtigen Beurteilung der von ihm untersuchten Lichtanregung durch Ionenstoß³⁾ benötigte. Nachdem die Messungen ausgeführt sind, möchte ich sie nicht unveröffentlicht liegen lassen. Die Versuche bei mittleren negativen sowie bei positiven Resonanzverstimmungen sollen dann in einer späteren Veröffentlichung nachgetragen werden.

1) Die älteren Arbeiten zitiere ich, soweit sie für das Folgende von Interesse sind, in Übereinstimmung mit den schon früher benutzten Nummern kurz folgendermaßen: F. Wolf, Ann. d. Phys. 23. S. 285. 1935 als „I“; ebenda 25. S. 527. 1936 als „III“; ebenda 27. S. 543. 1936 als „VI“; ebenda 28. S. 361. 1937 als „VIII“.

2) Über das Resonanzprinzip vgl. z. B. „III“, S. 540, sowie die späteren Arbeiten.

3) Vgl. z. B. W. Maurer, Ztschr. f. Phys. 101. S. 323. 1936; O. Henle u. W. Maurer, Phys. Ztschr. 37. S. 659. 1936; W. Maurer, Ztschr. f. Phys. 104. S. 113. 1937.

I. Bemerkungen zu den Versuchen

Zu den Arbeiten mit Alkaliionen konnte im wesentlichen meine bisherige Versuchsanordnung benutzt werden. Die Umladungsmessungen geschahen mittels des in „VI“ beschriebenen, verbesserten Auffängers, dessen Arbeitsweise aus den dortigen Kapiteln I und II hervorgeht und dessen Zuverlässigkeit unter Abschnitt IV, 1 eingehend diskutiert wurde. Die Herkunft der beschossenen Gase war dieselbe wie in „VI“.

Zur Erzeugung und Homogenisierung der Strahlionen war das in „I“ mitgeteilte Verfahren nach geringer Abänderung verwendbar. An die Stelle des früheren Glühdrahts, der die zur Ionenerzeugung im Gas notwendigen Elektronen lieferte, hatte jetzt eine Anode für die Alkaliionen zu treten. Ich verwandte in der Hauptsache das Verfahren von Jones¹⁾, das dadurch wesentlich erleichtert wurde, daß Herr Maurer mir bereits erprobte Substanzen zur Verfügung stellte²⁾. Für die Li^+ -Quelle werden beispielsweise $3 \text{Li}_2\text{CO}_3 + 1 \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{SiO}_2$ nach Molgewichten sorgfältig gemischt und auf eine glühbare Unterlage aufgetragen. Für andere Ionen ist Li_2CO_3 durch das entsprechende Alkalicarbonat zu ersetzen. Die fertigen Gemische wurden im vorliegenden Fall auf ein an Stelle des Glühdrahts horizontal ausgespanntes, schmales Platindrahtnetz gestreut, das dann bei Gelbglut die für die Messung nötigen Ionen durch seine Maschen nach unten hin austreten ließ. Für wirksames Absaugen etwa entwickelter Gase war durch zusätzliche Öffnungen am Erzeugungsraum gesorgt. Die Ionenbeschleunigung geschah jetzt mittels der von früher vorhandenen Elektroden in drei Stufen. Je nach der gewünschten Gesamtenergie umfaßte die erste 180 bis 300 Volt, die zweite 0–100 Volt und die dritte den nötigen Restbetrag, mindestens aber 20 Volt. Die Strahlintensität reichte gut zur Durchführung der Umladungsmessungen aus, solange die Ionen geschwindigkeit mehr als 200 Volt betrug. Kleine Schwankungen der Emission waren ohne Bedeutung, da wie früher mit zwei Elektrometern gleichzeitig gearbeitet wurde.

II. Ergebnisse

Die Ionisierungsspannungen der Alkalien liegen zwischen 5,36 Volt bei Li und 3,87 Volt bei Cs³⁾. Schießt man ihre Ionen gegen die in „VI“ benutzten fünf Gase, so ist die Resonanzverstim-

1) E. J. Jones, Phys. Rev. 44. S. 707. 1933.

2) Für seine Unterstützung bei der Herstellung der Ionenquellen möchte ich Herrn Maurer auch hier meinen besten Dank aussprechen.

3) Nach Landolt-Börnstein, III. Ergänzungsband, S. 871.

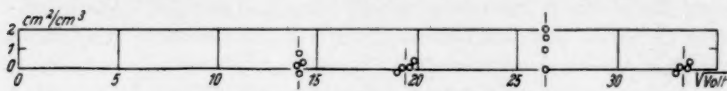
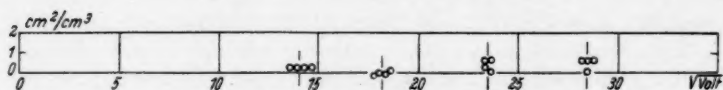
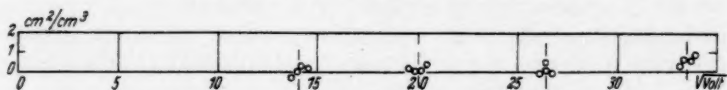
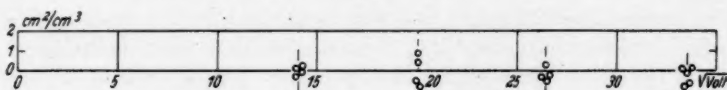
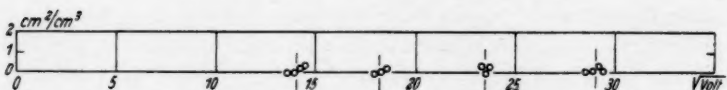
mung in jedem Fall erheblich negativ¹⁾, stets muß große äußere Arbeit aufgewandt werden, wenn Umladung überhaupt eintreten soll. Den kleinsten Betrag der Resonanzverstimmung, $\Delta = -10,01$ Volt, ergibt der Stoßvorgang $\text{Li}^+ \rightarrow \text{H}_2$, den größtmöglichen, $\Delta = -20,60$ Volt, der Stoß $\text{Cs}^+ \rightarrow \text{He}$. Aus den 25 Möglichkeiten wählte ich zur Untersuchung fünf Fälle aus, die mir das Charakteristische hinreichend deutlich zu zeigen scheinen. Lithium- und Kaliumionen wurden als Geschosse benutzt, Kalium mit der Ionisierungsspannung 4,32 Volt. Die Meßergebnisse sind in den folgenden Figg. 1—5 niedergelegt. Mit dem Stoßprozeß ist jeweils gleichzeitig die Resonanzverstimmung angegeben. Δ variiert demnach vom kleinstmöglichen bis fast zu dem oben genannten Höchstbetrag. K^+ wurde deswegen vor Cs^+ bevorzugt, weil die sehr große Masse von Cs^+ in dem verfügbaren Magnetfeld nur bei verhältnismäßig kleinen Geschwindigkeiten zum Meßraum gelangen könnte. — Zur Sicherheit wurde übrigens das einwandfreie Arbeiten der Apparatur durch Nachmessung des schon von „VI“ her bekannten Stoßvorgangs $\text{H}_2^+ \rightarrow \text{Ar}$ kontrolliert. Bei verschiedenen Strahlgeschwindigkeiten ergaben sich innerhalb der Fehlergrenzen die alten, sehr großen Werte des Umladungsquerschnitts.

Bei den Li^+ -Ionen erstrecken sich die Messungen von 200 bis etwas über 1100 Volt, bei K^+ von 200 bis gegen 850 Volt. Die kleinen Kreise bedeuten wieder Einzelwerte, die aus aufeinanderfolgenden Messungen bei zwei verschiedenen Gasdrücken gewonnen sind. Auch sonst gilt das früher wiederholt Gesagte. Nur ist zu beachten, daß der Ordinatenmaßstab im Verhältnis zum Abszissenmaßstab hier doppelt bzw. fünfmal so groß gewählt wurde wie bei den Bildern von „VI“. Dadurch erscheint die Streuung der Messungen stellenweise erheblich groß. In Wirklichkeit ist die Genauigkeit hier so gut wie bei den besten früher aufgenommenen Kurven. — Um den Einblick in die Einzelheiten nicht zu stören, habe ich diesmal davon abgesehen, Kurven durch die gemessenen Punktgruppen hindurchzuziehen.

Als *hauptsächliches Ergebnis* zeigen die Bilder, daß der Umladungsquerschnitt bei allen hier untersuchten Stößen im Vergleich zu den früher gefundenen Querschnitten in erster Annäherung überhaupt verschwindet. In den früheren Maßstäben gezeichnet, würden die neuen Messungen gänzlich in die Abszissenachse fallen. Sie wurden hier nur deshalb in so großem Ordinatenmaß aufgetragen, damit die vorhandenen sehr kleinen Abweichungen von Null noch

1) Vgl. die in „VI“ angegebenen Ionisierungsspannungen der Gase.

deutlich werden. Man muß sich erinnern, daß im Gegensatz zu den neuen Ergebnissen bei den früher behandelten Vorgängen mit kleinem Betrag der Resonanzverstimmung Querschnitte zwischen 10 und 60 cm^2/cm^3 die Regel waren. Derartige Kurvenbilder würden im jetzigen Maßstab über die ganze Druckseite hinausreichen. — Ferner darf man wohl festhalten, daß in dem untersuchten Geschwindigkeitsbereich anomale Maxima des Umladungsquerschnitts

Fig. 1. $\text{Li}^+ \rightarrow \text{H}_2$. $\Delta = -10,01$ VoltFig. 2. $\text{K}^+ \rightarrow \text{H}_2$. $\Delta = -11,05$ VoltFig. 3. $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Ne}$. $\Delta = -16,11$ VoltFig. 4. $\text{Li}^+ \rightarrow \text{He}$. $\Delta = -19,11$ VoltFig. 5. $\text{K}^+ \rightarrow \text{He}$. $\Delta = -20,15$ Volt

der Art, wie sie die Kurven von „VI“ und auch „VIII“ zeigten, nicht erkennbar sind. Dies ist schon aus dem Grund auch nicht besonders wahrscheinlich, weil die meisten beobachteten Anomalien bei kleineren als den hier behandelten Geschwindigkeiten auftraten.

In der Arbeit „VI“ war festgestellt, daß im Bereich geringer Beträge von Δ das Resonanzprinzip in groben Zügen erfüllt wird. Bei kleinen $|\Delta|$ finden sich vorwiegend große, bei größeren kleine Umladungsausbeuten. Die größte Resonanzverstimmung nach der negativen Seite hin, die in „VI“ untersucht war, nämlich $\Delta = -3,00$ Volt, gehörte dem Stoßvorgang $\text{Ne}^+ \rightarrow \text{He}$ zu. Dieser lieferte, abgesehen von einer schwachen Anomalie unterhalb 100 Volt, bereits

praktisch keine Umladung mehr. Nach der Resonanzvorstellung dürfte dann auch kein Stoßvorgang mit noch weiter nach der negativen Seite liegender Resonanzverstimmung Umladung zeigen. Wenn also die Versuche mit Alkaliionen bei Resonanzverstimmungen zwischen -10 und -20 Volt wirklich keine merkliche Umladung ergeben haben, so bedeutet dies, daß die Resonanzvorstellung sich hier bis zu sehr großen negativen Werten von Δ bewährt. — Man darf danach wohl ziemlich sicher annehmen, daß auch weitere analoge Stoßvorgänge der Alkaliionen, die nicht untersucht wurden, in gleicher Weise ohne wesentliche Umladung ablaufen.

Wenn man nun aber die Messungen in Figg. 1—5 genauer ansieht, so lassen sich über das Bisherige hinaus doch noch gewisse *Feinheiten* unterscheiden. Man gelangt damit allerdings bis an die Grenze der Meßgenauigkeit. — Streng genommen sind die gemessenen Querschnitte nicht völlig gleich Null. Dies trifft nur für $\text{Li}^+ \rightarrow \text{He}$ zu, wo die Mittelwerte der Einzelmessungen — wohl zufällig — sogar etwas unter Null liegen. Sonst finden sich überall noch Beträge von einigen Zehnteln cm^2/cm^2 . Trotz der Meßunsicherheiten möchte ich annehmen, daß bei den Stößen der Figg. 1, 4 und 5 ein merklicher Gang mit der Ionengeschwindigkeit nicht vorliegt. Nur $\text{K}^+ \rightarrow \text{H}_2$ und $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Ne}$, Figg. 2 und 3, deuten auf einen ganz schwachen Anstieg mit wachsender Geschwindigkeit hin. Die Meßwerte scheinen ferner einen schwachen Gang mit der Resonanzverstimmung zu enthalten. Er kommt am deutlichsten heraus, wenn man für jeden Stoßvorgang — etwas roh — einfach den Mittelwert aus sämtlichen Einzelmessungen bildet. Diese Gesamtmittel sind in der folgenden Tabelle den Resonanz-

Vorgang	Δ Volt	Mittel $\frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^2}$
$\text{Li}^+ \rightarrow \text{H}_2$	$-10,01$	$0,45$
$\text{K}^+ \rightarrow \text{H}_2$	$-11,05$	$0,31$
$\text{Li}^+ \rightarrow \text{Ne}$	$-16,11$	$0,24$
$\text{Li}^+ \rightarrow \text{He}$	$-19,11$	< 0
$\text{K}^+ \rightarrow \text{He}$	$-20,15$	$0,11$
$\text{Ne}^+ \rightarrow \text{He}$	$-3,00$	$0,32$

verstimmungen gegenübergestellt. Der Abfall der Querschnitte mit wachsendem $|\Delta|$ ist sofort zu erkennen. Man könnte selbst hier noch innerhalb der Stöße von Li^+ bzw. auch innerhalb derjenigen von K^+ von einer strengen Erfüllung des Resonanzprinzips sprechen. Der Mittelwert von $\text{Ne}^+ \rightarrow \text{He}$ (oberhalb 200 Volt) ist der Tabelle zum Vergleich angefügt.

Alle diese Schlüsse sind aber mehr oder weniger unsicher. Vor allem bedeuten die in den Figg. 1—5 dargestellten Ordinaten wie in früheren Arbeiten noch gar keine reinen Umladungsquerschnitte, sondern sie enthalten noch als Teil den ionisierenden Querschnitt, über dessen Größe zunächst Erfahrungen angeführt werden müssen. Für den Stoß $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Ne}$ liefern solche die Arbeiten von Beeck und Mouzon¹⁾. Die Ionisation setzt hiernach etwa bei 300 Volt ein und erreicht bei 1000 Volt den Querschnittswert von $0,3 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$. Wenn man an das Ergebnis von Nordmeyer²⁾ denkt, der mit verbesserter Versuchsanordnung wesentlich kleinere ionisierende Querschnitte als Beeck und Mouzon bei dem Stoßvorgang $\text{K}^+ \rightarrow \text{Ar}$ fand, scheint es gut möglich, daß auch der Wert für $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Ne}$ noch zu groß ist. Für $\text{Li}^+ \rightarrow \text{He}$ findet Beeck³⁾ Werte von der Größenordnung weniger Hundertel, bei $\text{K}^+ \rightarrow \text{He}$ war bei 500 Volt überhaupt keine Ionisation nachweisbar. Die beiden Stoßvorgänge in H_2 scheinen bisher nicht untersucht zu sein. Man geht aber nach allen bisherigen Erfahrungen wohl nicht fehl, wenn man auch für sie fast verschwindende ionisierende Querschnitte annimmt.

Diese Feststellungen über die Ionisation reichen zwar nicht hin, um die obigen Vermutungen über die Umladung zu beweisen. Sicher ist danach aber, daß der wahre Umladungsquerschnitt bei den hier behandelten Stoßvorgängen mit Ausnahme von $\text{Li}^+ \rightarrow \text{He}$ fast im ganzen untersuchten Geschwindigkeitsbereich noch endliche Werte von mindestens einem oder sogar mehreren Zehnteln cm^2/cm^3 hat, und dasselbe dürfte auch für die meisten analogen, hier nicht untersuchten Stöße von Alkaliionen zutreffen. Dieses Endergebnis steht in gutem Einklang mit den in der Einleitung berührten Untersuchungen von Maurer über die Lichtanregung durch Alkaliionen, bei denen das Auftreten von Alkalibogenlinien nur unter der Voraussetzung zu verstehen ist, daß neben den anregenden in geringem Maß auch umladende Stöße mit gleichzeitiger Lichtanregung vorkommen.

Zusammenfassung

Messungen des Umladungsquerschnitts bei $\text{Li}^+ \rightarrow \text{H}_2$, He , Ne sowie bei $\text{K}^+ \rightarrow \text{H}_2$, He in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Ionen brachten folgende Ergebnisse:

1) O. Beeck u. C. Mouzon, *Ann. d. Phys.* [5] 11. S. 858. 1931; O. Beeck, *Ann. d. Phys.* [5] 18. S. 414. 1933.

2) M. Nordmeyer, *Ann. d. Phys.* [5] 16. S. 706. 1933.

3) O. Beeck, *Ann. d. Phys.* [5] 8. S. 1001. 1930.

1. Die neu untersuchten Stöße zeigen, verglichen mit den sehr großen Ausbeuten früher behandelter Vorgänge, durchweg fast völlig verschwindende Umladung. Da die früheren Stöße unter kleiner Resonanzverstimmung, die neuen aber unter sehr großen, zwischen -10 und -20 Volt gelegenen Verstimmungen ablaufen, so bedeutet dieses Ergebnis eine Bewährung des Resonanzprinzips bis zu sehr großen negativen Beträgen der Resonanzverstimmung hinauf. — Irgendwelche anomalen Maxima wie bei früheren Kurven sind an den neuen Stoßvorgängen nicht feststellbar.

2. Genaue Diskussion der Meßergebnisse ergibt neben einigen Vermutungen, daß die Umladungsquerschnitte nicht streng gleich Null sind, sondern sie besitzen, mit Ausnahme von $\text{Li}^+ \rightarrow \text{He}$, sicher alle noch endliche Werte von einem oder mehreren Zehnteln cm^2/cm^3 .

Der Helmholtz-Gesellschaft spreche ich für vielfache Unterstützung, der Linde-A.-G. für die Schenkung der Edelgase meinen besten Dank aus.

Danzig-Langfuhr, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 12. Dezember 1936)

Über das Absorptionsspektrum von flüssigem Wasser zwischen $2,5\mu$ und $6,5\mu$

Von Ernst Ganz

(Mit 9 Figuren)

1. Einleitung

Die molekulare Struktur von flüssigem Wasser (Komplexbildung, Polymerisation) wurde schon öfters an den im kurzen Ultrarot gelegenen Absorptionsbanden untersucht. Aus diesen Kombinations- und Oberschwingungen konnte man wertvolle Aufschlüsse erhalten; eine Überprüfung an den bei größeren Wellenlängen gelegenen Grundbanden (3μ , 6μ) und an der sehr wahrscheinlich einem Molekülkomplex zuzuordnenden Bande bei $4,7\mu$ fehlte.

Der Verlauf der Absorptionskurve von reinem Wasser bei Zimmertemperatur ist aus den Messungen verschiedener Autoren¹⁾ bekannt, die Absolutwerte werden allerdings recht verschieden angegeben. Das in diesem Gebiet außerordentlich große Absorptionsvermögen von Wasser erfordert nämlich, die Absorptionsmessungen mit Schichtdicken von der Größenordnung μ auszuführen. Der sich daraus ergebenden Schwierigkeiten wegen, die auch meinen Untersuchungen Grenzen zogen, wurde wohl bis jetzt die Beeinflussung dieser Banden durch gelöste Stoffe und Temperaturänderung vorwiegend im Ramaneffekt und im ultraroten Reflexionsspektrum beobachtet.

2. Versuchsanordnung

Zu den folgenden Untersuchungen wurde eine übliche Ultrarot-anordnung verwendet. Ein Nernststift als Strahlungsquelle wurde zur Vermeidung von Emissionsschwankungen mit dem Strom einer Gleichstromhauptschlußmaschine gebrannt, die durch Vernichtung von etwa 95% (25 Amp.) des erzeugten Stromes (in zum Nernst-

1) E. Aschkinass, Ann. d. Phys. 55. S. 401. 1895; A. L. Casselmann, Phys. Rev. 45. S. 221. 1934; W. W. Coblenz, Phys. Rev. 20. S. 257. 1905; J. W. Ellis u. B. W. Sorge, J. chem. Physics 2. S. 559. 1934; E. K. Plyler u. C. J. Craven, J. chem. Physics 2. S. 303. 1934; O. Reinkober, Ztschr. Phys. 33. S. 179. 1926; H. Rubens u. E. Ladenburg, Verh. Deutsch. phys. Ges. 11. S. 16. 1909.

stift parallel geschalteten Widerständen) im Sättigungsgebiet sehr gleichmäßig arbeitete.

Die Strahlung wurde durch einen Spiegelmonochromator mit 60° Flußspatprisma und Wadsworthspiegel spektral zerlegt; der Austrittsspalt wurde mit einem weiteren Konkavspiegel in der Weise unscharf auf das Absorptionsblättchen eines Mikroradiometers (von Herrn Hörtensteiner im Münchener Institut gebaut) abgebildet, daß die größtmögliche Empfindlichkeit erzielt wurde. Die Spaltbreiten (vgl. Tab. 1) wurden in den 3 untersuchten Bereichen so gewählt, daß die Ausschläge direkt mit Fernrohr und Skala (Abstand 2,1 m)

Tabelle 1

Bande	Spaltbreite
3 μ	0,08 μ
4,7 μ	0,10 μ
6 μ	0,11 μ

gemessen werden konnten. Die ganze Apparatur war zur Vermeidung von Erschütterungen und zur Sicherung der Justierung auf einer großen Steinplatte aufgestellt, die in einem Kellerraum auf zwei aus dem Erdreich gemauerten Betonpfeilern lag. Papp- und Blechkästen schützten Monochromator und Mikroradiometer vor Luftströmungen und fremder Einstrahlung; der Nernststift war als Hauptstörungsquelle überdies mit einem von Wasser durchströmten Mantel umgeben.

Da die dem Spektrum überlagerte Streustrahlung anderer Wellenlänge hauptsächlich bei der Untersuchung der 3 μ -Bande sehr störte, mußte die zur Festlegung des Nullpunktes dienende Klappe besonders beachtet werden. Nach verschiedenen Vorversuchen bewährte sich eine 2 mm dicke Wasserschicht zwischen Glimmerblättchen am besten. Sie ist für Strahlung bis 1,115 μ über 90% durchlässig, über 2,3 μ absorbiert sie praktisch vollkommen. Damit konnte wenigstens die intensive kurzwelligere Streustrahlung eliminiert werden.

Der Absorptionstrog konnte auf einem Schlitten unmittelbar vor dem Eintrittsspalt des Monochromators in den konvergenten Strahlengang gebracht werden. Zur Messung der Abhängigkeit der Absorption von der Schichtdicke wurde ein Wassertropfen zwischen 2 Flußspatplatten zusammengedrückt, die durch Metallfolien (Al, Sn, Cu, Pb) entsprechender Dicke im gewünschten Abstand voneinander gehalten wurden. Der so erhaltene Trog war auf einem Rahmen befestigt, durch den zur Konstanthaltung der Temperatur Leitungs-

wasser von 11°C floß. Bei höheren Temperaturen versagte diese Anordnung, da die ganze Wassermenge sofort zwischen Flußspatplatte und Metallfolie heraus verdampfte.

Eine von Zeiss (Jena) angefertigte Küvette aus Fluorit (Querschnitt in Fig. 1) gestattete, die Messungen bis zu Temperaturen von

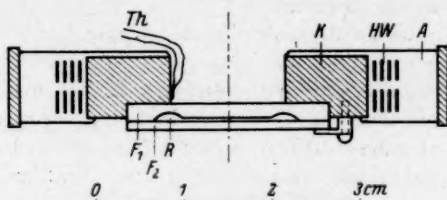


Fig. 1. Querschnitt durch das zur Messung der Temperaturabhängigkeit verwendete Absorptionsgefäß. F_1 , F_2 Flußspatplatten, R eingeschlifene Rille, K Kupferring, HW Heizwicklung, A Asbestisolation, Th Thermoelement

85° auszudehnen. In der Mitte einer runden planparallelen Flußspatplatte F_1 war eine Vertiefung von 5μ eingeschlif. Eine zweite darauf gepreßte dünnere Platte F_2 verschloß auch bei höheren Temperaturen den Trog soweit dicht, daß höchstens etwas Wasser aus der Rille R verdunstete, die 5μ dicke Absorptionsschicht aber unversehrt blieb. Da im Gebiet der $4,7\mu$ Bande die Absorptionskonstante um etwa eine Größenordnung kleiner ist als bei 3μ und 6μ , wurde hier zwischen die beiden Flußspatplatten ein Ring aus 10μ starker Zinnfolie gelegt und dadurch die Dicke der absorbierenden Schicht auf 15μ vergrößert. Die Flußspatküvette wurde auf einem Kupferring befestigt, der durch eine Wicklung von Chromnickelband elektrisch geheizt werden konnte. Die in die untersuchten Spektralbereiche ausgesandte zusätzliche Strahlung des Ofens war bis zu den höchsten angewandten Temperaturen so schwach, daß sie das Mikroradiometer nicht beeinflusste. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem unmittelbar hinter der Küvette am Kupferring angelöteten Silber-Konstantan-Thermoelement.

3. Methode und Auswertung

Bei jeder Einstellung des Monochromators wurden hintereinander der Nullpunkt des Mikroradiometers und die Ausschläge mit und ohne Absorptionstrog abgelesen; das Intensitätsverhältnis wurde um die Absorptions- und Reflexionsverluste der Flußspatplatten korrigiert. (Diese Korrektur ist etwas zu groß, da die Reflexionsverluste an den beiden Grenzflächen Flußspat-Wasser natürlich geringer sind als die mit dem leeren Trog gemessenen Flußspat-Luft. Die Korrektur

ist jedoch an sich so klein, daß dieser Fehler zweiter Ordnung keinen Einfluß hat.) In den Figuren ist der Briggsche Logarithmus des so korrigierten Intensitätsverhältnisses gegen die Wellenlänge aufgetragen. Die Dispersionskurve wurde aus dem Brechungsvermögen von Flußspat berechnet und an die $4,27\text{ }\mu$ -Bande von Kohlendioxyd angeschlossen.

Untersucht wurde 3mal destilliertes Wasser (mittlere Leitfähigkeit $1,35\text{ }\Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$) und die Lösungen von drei Salzen, die an anderen Absorptionsbanden eine besonders starke und charakteristische Beeinflussung auf das Wasser gezeigt hatten¹⁾. Konzentration und Volumenkonzentration des Wassers (cm^3 Wasser in 1 cm^3 Lösung) der bei 20° gesättigten Lösungen sind aus Tab. 2 zu entnehmen.

Tabelle 2

Gelöstes Salz	Normalität der Lösung	Wasserkonzentration
MgCl ₂	9,88	0,868
KJ	6,08	0,701
NaClO ₄	9,04	0,567

4. Ergebnisse

A) Zuerst wurde die von Plyler und Craven (a. a. O.) gefundene *Verschiebung* der $3\text{ }\mu$ -Bande in Abhängigkeit von der *Schichtdicke* nachgeprüft. (Fig. 2). Die Verschiebung des Schwerpunktes der Bande gegen größere Wellenlängen mit zunehmender Dicke der absorbierenden Schicht wird auch hier gefunden. Die Bande setzt sich aus mindestens zwei (nach Plyler und Craven 4) Teilbanden zusammen, einer schärferen kurzwelligen und einer breiteren, etwas weniger intensiven auf der langwelligen Seite²⁾. Diese Asymmetrie ist, wie Plyler und Craven richtig bemerken, die Ursache der Verschiebung der Bande bei Änderung der Schichtdicke³⁾. Dieser Effekt ist jedoch *keine spezifische Eigenschaft der $3\text{ }\mu$ -Wasserbande*; es ist die ganz allgemeine Erscheinung jeder asymmetrisch gebauten Bande. Auf jeden Fall ist diese Verschiebung *nicht* den durch Temperaturänderung und durch Lösen von Salzen bedingten Verschiebungen der meisten Wasserbanden gleichzustellen, die möglicher-

1) R. Suhrmann u. F. Breyer, Ztschr. phys. Chem. B **20**. S. 17. 1933; E. Ganz, Ztschr. phys. Chem. B **33**. S. 163. 1936 und ebenda (im Druck).

2) Diese Doppelstruktur ist auch von F. Matossi u. H. Fesser, Ztschr. Phys. **96**. S. 12. 1935 im ultraroten Reflexionsspektrum festgestellt worden.

3) F. Paschen, Ann. d. Phys. **51**. S. 1. 1894, erklärte schon die von Angström gefundene Abhängigkeit der spektralen Lage der Wasserdampfabsorptionsbande von der Schichtdicke auf diese Weise (S. 17).

weise von einem Intensitätswechsel der Teilbanden herrühren und deshalb Rückschlüsse auf die Änderung der Molekülstruktur zu ziehen gestatten.

Tatsächlich ist von einer Verschiebung der 3μ -Bande mit zunehmender Schichtdicke nichts zu bemerken, sobald die Bunsensche Absorptionskonstante

$$k = \frac{1}{d} \log_{10} \frac{J_0}{J_w}$$

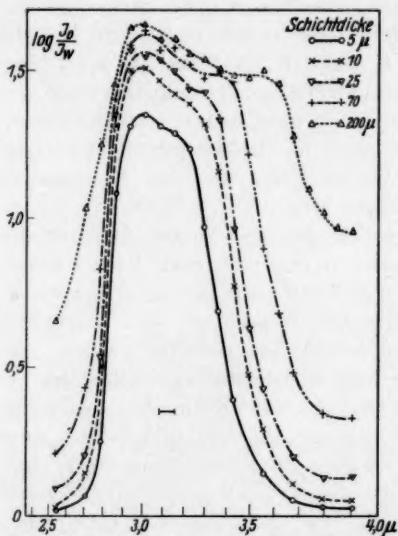


Fig. 2.

Abhängigkeit der 3μ -Bande von der Dicke der absorbierenden Schicht.

(Ordinate: Logarithmus
des Intensitätsverhältnisses,
Abszisse: Wellenlänge)

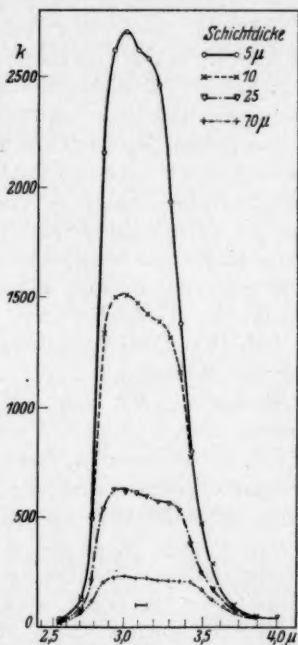


Fig. 3.

(Ordinate: Bunsensche
Absorptionskonstante,
Abszisse: Wellenlänge)

gegen die Wellenlänge aufgetragen wird. (Fig. 3): Auffallenderweise decken sich die mit verschiedenen Schichtdicken erhaltenen Kurven nicht, wie es eigentlich zu erwarten wäre. Die Erklärung dieser Erscheinung ergibt sich aus dem außergewöhnlich hohen Absorptionsvermögen des Wassers und der ungenügenden Reinheit des Spektrums. Die dickeren der untersuchten Schichten absorbieren von $2,8\mu$ bis $3,5\mu$ praktisch schon wie eine unendlich dicke Schicht¹⁾. An-

1) Vgl. die entsprechende Beobachtung von F. Paschen (a. a. O.) S. 28 an der CO_2 -Absorptionsbande.

genommen, der mit einer Schichtdicke von 5μ ermittelte Maximalwert $k_{\max} = 2700$ sei richtig, so dürfte eine 25μ dicke Schicht noch $1,8 \cdot 10^{-5} \%$, eine 70μ dicke nur $10^{-17} \%$ der einfallenden Strahlung durchlassen. Ist diese aber mit 1% Streustrahlung aus dem Wellenlängenbereich von $1,2\mu$ bis $2,3\mu$ vermischt, die von einer Wasserschicht von 25μ bzw. 70μ nicht, wohl aber von der Klappe (vgl. Abschnitt 2) bei der Nullpunktsbestimmung absorbiert wird, so ergibt sich eine Durchlässigkeit von $10^{-1} \%$ statt $1,8 \cdot 10^{-5} \%$ bzw. $10^{-17} \%$ und die Absorptionskonstante im Maximum zu 1200 (25μ) bzw. 430 (70μ) statt 2700. Der Fehler durch Streulicht wird um so größer, je dicker die absorbierende Schicht ist. So ist sehr wahrscheinlich auch der Wert $k_{\max} = 2700$ (5μ) noch zu klein. Das Lambertsche Gesetz ist eben unter diesen Umständen *nicht anwendbar*; die Frage seiner Gültigkeit wird dadurch nicht berührt. (Dies müßte an Schichtdicken von der Größenordnung $0,1\mu$ geprüft werden.) Deshalb wurde in der Folge von einer Umrechnung auf die Absorptionskonstante abgesehen.

B) Die *Temperaturabhängigkeit* der im kurzen Ultrarot gelegenen Wasserbanden ist von Collins und dem Verf.¹⁾ untersucht worden. Mit steigender Temperatur werden die Absorptionsmaxima gegen kurze Wellenlängen verschoben und verschärft. Dieser Effekt kann in verschiedener Weise gedeutet werden, entweder als Verkleinerung der schwingenden Massen infolge des bei Temperaturerhöhung eintretenden Zerfalls definierter polymerer Wassermoleküle (Collins) oder als allmähliche Auflockerung einer quasikristallinen Struktur des flüssigen Wassers. Eine dritte Möglichkeit der Erklärung wäre in der Doppelstruktur der Wasserbanden zu suchen. Nach Mecke und Mitarbeitern²⁾ entsprechen den Wasserbanden unter 1μ je zwei Dampfbanden, nach Ellis und Sorge (a. a. O.) sind auch den Banden im längeren Gebiet je zwei verschiedene Kombinationsfrequenzen zuzuordnen. Diesen beiden Autoren ist es übrigens gelungen, die $1,445\mu$ -Bande bei 99° in 2 Teilmaxima aufzulösen. ($1,42\mu$ und $1,47\mu$.)

Die 3μ -Bande (Fig. 4) ist als Ganzes bei 84° C gegenüber 19° C nach kurzen Wellenlängen verschoben. [Diese Verschiebung, die mit einer Verbreiterung der Bande verbunden ist, kann nicht mit der durch die Abnahme der Dichte des Wassers verursachten Verkleinerung der Schichtdicke ($19^\circ: 5,00\mu$, $84^\circ: 4,85\mu$) erklärt werden; sie hat offensichtlich ihre Ursache in der bei hoher Temperatur ver-

1) J. R. Collins, Phys. Rev. 26. S. 771. 1925; E. Ganz, Ann. d. Phys. [5] 26. S. 331. 1936.

2) R. Mecke und Mitarbeiter, Ztschr. Phys. 81. S. 313, 445, 465. 1933.

änderten Molekülstruktur.] Im Ramaneffekt zeigt diese Bande entsprechendes Verhalten: Verschiebung des Maximums mit steigender Temperatur gegen größere Frequenzen¹⁾. Der Verlauf der Absorptionskurve spricht jedoch dafür, daß nicht eine eigentliche Verschiebung sondern ein Ansteigen der Intensität der kurzwelligen Komponente auf Kosten der langwelligen vorliegt.

In Fig. 5 ist nur das Maximum der 6 μ -Bande bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Die übrigen Teile der Absorptionskurve fallen innerhalb der Fehlergrenze zusammen; der Verlauf der ganzen

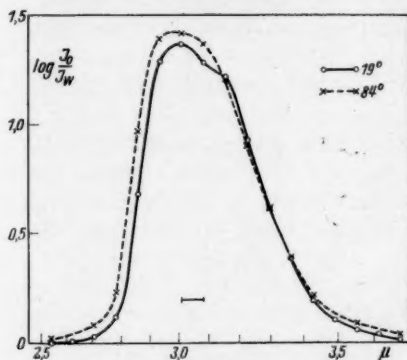


Fig. 4. Temperaturabhängigkeit der 3 μ -Bande

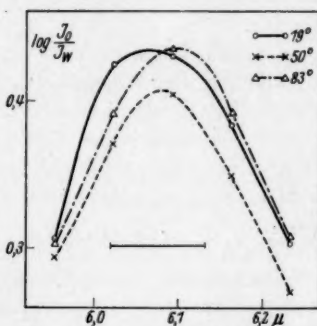


Fig. 5. Temperaturabhängigkeit der 6 μ -Bande

Kurve bei 19° ist in Fig. 9 gezeichnet. Im Gegensatz zu allen anderen bis jetzt bekannten Wasserbanden wird die 6 μ -Bande durch Temperaturerhöhung nach größeren Wellenlängen verschoben. Dies stimmt überein mit der Beobachtung Paschens²⁾, der die Absorptionsbande von Wasserdampf bei 6,183 μ gegen die des Wassers bei 6,076 μ gefunden hatte. Der Absolutwert des Absorptionsvermögens im Maximum konnte nur auf $\pm 4\%$ bestimmt werden. Die Hauptursache dieser Unsicherheit ist die ungenügende Reproduzierbarkeit der Dicke der absorbierenden Schicht. (Eine durch nicht ganz gleich starkes Zusammendrücken der beiden Flußspatplatten bedingte Änderung der Schichtdicke um nur $\pm 0,2 \mu$ genügt, um im Absolutwert des Absorptionsvermögens diesen Fehler hervorzurufen.) Aus vielen, auch bei anderen Temperaturen ausgeführten Messungen kann

1) E. H. L. Meyer u. J. Port, *Phys. Ztschr.* **31**, S. 509. 1930; J. R. Rao, *Proc. Roy. Soc. Lond.* **130**, S. 489. 1931; C. S. Rao, *Proc. Roy. Soc. Lond.* **151**, S. 167. 1935.

2) F. Paschen, *Ann. d. Phys.* **52**, S. 209. 1894.

nicht auf eine Abhängigkeit des Absorptionsvermögens im Maximum von der Temperatur geschlossen werden.

Diese — mindestens angenäherte — Temperaturunabhängigkeit der 6 μ -Bande und das Zurücktreten der langwelligen Komponente der 3 μ -Bande gegen das Anwachsen der kurzwelligen mit steigender Temperatur spricht dafür, daß die Teilbande auf der langwelligen Seite die erste Oberschwingung der 6 μ -Bande ist. Die Deutung der 3 μ -Bande als Bjerrumsche Doppelbande von Matossi und Fesser (a. a. O.) scheint danach weniger wahrscheinlich. Ob die kurzwellige Komponente nur aus einer oder aus 2 Grundfrequenzen besteht, kann aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial nicht entschieden werden.

Allgemein wird die 6 μ -Bande der Winkel-(Deformations)-schwingung des Wassermoleküls zugeordnet. Es ist beachtlich, daß gerade diese Banden mit steigender Temperatur nach kleineren Frequenzen verschoben wird. Eine Vergrößerung der schwingenden Massen mit steigender Temperatur ist sehr unwahrscheinlich, als Erklärung kommt nur eine Abnahme derjenigen Kräfte in Frage, die den

Winkel $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{H} - \text{H} \end{array}$ (etwa 104°) bestimmen. Nach Bernal und Fowler¹⁾ ist aber gerade dieser Winkel eng mit der Kristallstruktur des Eises und der quasikristallinen Struktur des flüssigen Wassers verbunden. Das Verhalten der 6 μ -Bande ist durch die Annahme verständlich, daß diese quasikristalline Struktur allmählich mit steigender Temperatur aufgelockert wird.

Aus dem Verhalten der 4,7 μ -Bande sind schon früher Schlüsse auf die Molekülstruktur des Wassers gezogen worden. Tammann²⁾ schloß aus der starken Absorption bei 4,5 μ in Eis, der geringen Intensität der Bande in flüssigem Wasser und dem Fehlen in Wasserdampf, daß dieses Absorptionsmaximum von komplexen Wassermolekülen hervorgerufen werde, die das Eis I bilden. Bei einer Atm. gab er die Konzentration dieser Molekülarart I in flüssigem Wasser bei 0° zu 15%, bei 50° zu 0% an³⁾. Dementsprechend sollte in über 50° warmem Wasser die 4,7 μ -Bande nicht mehr beobachtet werden können. Das Experiment (Fig. 6) bestätigt diese Vermutung nur qualitativ, nicht aber quantitativ. Die Intensität der Bande nimmt wohl mit steigender Temperatur ab⁴⁾, und das Maximum verschiebt sich nach größeren Wellenlängen. Kontrollmessungen bestätigen

1) J. D. Bernal u. R. H. Fowler, J. chem. Physics 1. S. 515. 1933.

2) G. Tammann, Göttinger Nachr. 1926. S. 282; Naturwiss. 15. S. 632. 1927.

3) G. Tammann, Ztschr. anorg. u. allg. Chemie 158. S. 1. 1926.

4) J. W. Ellis u. B. W. Sorge, Science 79. S. 370. 1934.

jedoch das Vorhandensein der Bande bei 84° . Auffallend ist allerdings die viel stärkere Abnahme der Intensität der Bande beim Übergang von 17° zu 52° als von 52° zu 84° . Magat¹⁾ hatte auf verschiedene Eigenschaften des flüssigen Wassers hingewiesen, die in der Nähe von 40° eine Änderung erfahren²⁾. Hier ist vor allem das Verschwinden der Ramanbande $\Delta\nu = 500$ bis 700 cm^{-1} zu erwähnen, da die $4,7\text{-}\mu$ -Bande nach Ellis³⁾ einer Kombination dieser Frequenz ($19,5\text{ }\mu$) mit der Grundschiwingung bei $6\text{ }\mu$ zuzuordnen ist. Aus dem Verlauf der Absorptionskurve bei 17° und vor allem aus der Beeinflussung dieser Bande durch gelöste Salze (vgl. nächster Abschnitt) ist zu schließen, daß die $4,7\text{-}\mu$ -Bande allerdings nicht einfacher Struktur, sondern (wie auch Plyler und Craven a. a. O. vermuten) aus 2–3 Komponenten zusammengesetzt ist.

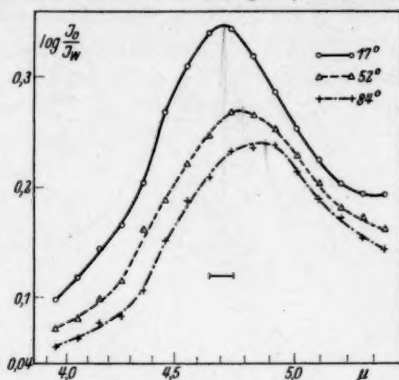


Fig. 6. Temperaturabhängigkeit der $4,7\text{-}\mu$ -Bande

Da die $4,7\text{-}\mu$ -Bande, die in keiner Weise einem Einzelmolekül zugeordnet werden kann, noch bei 84° beobachtet wird, ist bestimmt anzunehmen, daß flüssiges Wasser unter dem Siedepunkt noch einen gewissen Prozentsatz nicht depolymerisierter Molekülkomplexe enthält. Nach Bernal und Fowler ist Wasser erst kurz unter dem kritischen Punkt als ideale, aus Einzelmolekülen bestehende Flüssigkeit anzusehen.

C) Reinkober (a. a. O.) hat die $4,7\text{-}\mu$ -Bande in einer gesättigten NH_4Cl -Lösung gemessen. Das Maximum ist gegen reines Wasser in der Lösung um $0,13\text{ }\mu$ nach größeren Wellenlängen verschoben. Ich fand für Kaliumjodid und Natriumperchlorat in gesättigter Lösung denselben Effekt in verstärktem Maße (Fig. 7). Die großen Ionen (K^+ , J^- , ClO_4^-) wirken, wie an der $0,77\text{-}\mu$ - und $0,84\text{-}\mu$ -Bande schon beobachtet wurde, im Sinne einer Temperaturerhöhung,

1) M. Magat, Journ. Phys. Radium **6**, S. 179. 1935.

2) M. Magat [Thèses (Paris) 1936] deutet neuerdings das Auftreten der Ramanbande $\Delta\nu = 3630\text{ cm}^{-1}$ in flüssigem Wasser oberhalb 40° als beginnende Rotation des freien Moleküls.

3) J. W. Ellis, Phys. Rev. **38**, S. 693. 1931.

währenddem in einer gesättigten MgCl_2 -Lösung unter dem Einfluß des kleinen Mg^{++} -Ions die von Bode¹⁾ bei $4,5\mu$ gefundene Eisbande auftritt²⁾. Die Aufspaltung der Bande in 2 Maxima ist auch in der NaClO_4 -Lösung deutlich zu erkennen, dagegen ist in der aus

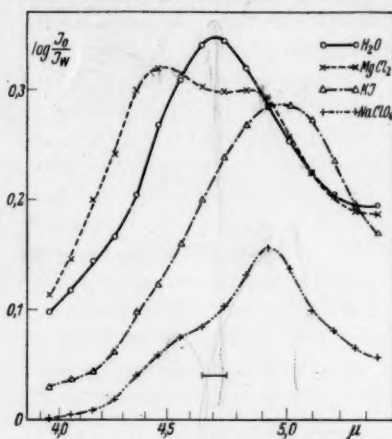


Fig. 7. $4,7\mu$ -Bande in Lösungen

2 großen Ionen bestehenden KJ-Lösung nur eine Bande mit Sicherheit festzustellen. (Ob die schwache Andeutung eines Teilmaximums bei $4,35\mu$ reell ist, kann nicht entschieden werden, da infolge der starken CO_2 -Absorption der Zimmerluft bei $4,27\mu$ die Ausschläge des Mikroradiometers in diesem Gebiet sehr klein sind und die Unsicherheit dementsprechend größer wird.) Offenbar entsteht die Doppelstruktur dann, wenn Anion und Kation sehr verschiedenen groß sind ($\text{Mg}^{++} \ll \text{Cl}^-$, $\text{Na}^+ \ll \text{ClO}_4^-$). Die Verschiebung nach kleineren Fre-

quenzen muß als der Temperaturerhöhung entsprechende Auflockerung der zwischenmolekularen, strukturerhaltenden Kräfte gedeutet werden³⁾, die Verschiebung nach größeren Frequenzen als Verfestigung der quasikristallinen Struktur durch den Einbau kleiner Ionen.

Über eine Zu- oder Abnahme des Absolutwertes des Absorptionsvermögens in Lösungen kann nichts ausgesagt werden. Die Lösungen wurden in derselben Schichtdicke untersucht wie reines Wasser; infolge der geringeren Wasserkonzentration in der Lösung

1) G. Bode, Ann. d. Phys. 30. S. 326. 1909.

2) In diesem Zusammenhang sind die Schlüsse Cartwrights (Phys. Rev. 49. 101. 1936) aus den Messungen der Absorption und Reflexion bei 150 cm^{-1} bemerkenswert: freie Beweglichkeit der Ionen in Lösungen von KCl und KJ, dagegen Bindung an die umgebende Wasserhülle in LiCl- und MgSO_4 -Lösungen.

3) E. K. Plyler u. W. Gordy (Journ. chem. Physics 2. S. 470. 1934) haben bei $5,2\mu$ in sauren Lösungen hydrolysierender Salze eine Absorptionsbande beobachtet und mit der Anlagerung des undissoziierten Säuremoleküls an eines oder mehrere Wassermoleküle erklärt. Möglicherweise kann auch diese Bande vom Standpunkt einer Abnahme der zwischenmolekularen Kräfte des Wassers unter dem Einfluß gelöster Stoffe betrachtet werden.

(vgl. Tab. 2) ist aber die effektive Wasserschicht dünner und da das Lambertsche Gesetz nicht sicher anwendbar ist, können die Durchlässigkeitsverhältnisse nicht auf die Absorptionskonstanten umgerechnet werden.

Aus diesem Grund ist auch eine Diskussion der Absorptionskurven von Lösungen bei 3μ und 6μ (Figg. 8 u. 9) schwierig. Mit Sicherheit läßt sich sagen, daß sich die spektrale Lage auch dieser

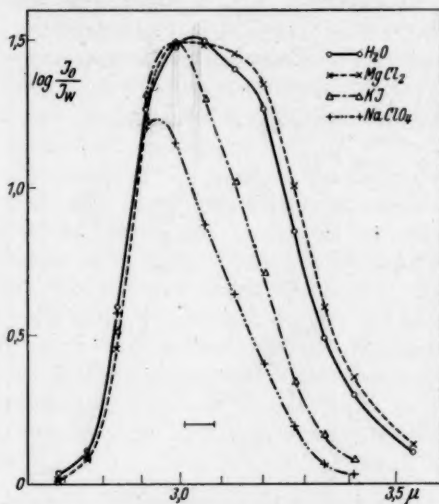


Fig. 8. 3μ -Bande in Lösungen

beiden Banden unter dem Einfluß großer Ionen entsprechend verschiebt wie bei Temperaturerhöhung in reinem Wasser. Die Verschiebung der 3μ -Bande nach kürzeren Wellenlängen in KJ- und NaClO_4 -Lösungen ist sicher reell; die kurzwelligen Seiten der Kurven der Lösungen decken sich mit der des reinen Wassers und die Verschiebung auf der langwelligen Seite ist viel größer, als daß sie allein durch die Abnahme der Schichtdicke erklärt werden könnte. Zur Kontrolle wurde die Absorption einer 11μ dicken Schicht gesättigter NaClO_4 -Lösung gemessen. Bei einer Konzentration von $0,567\text{ cm}^3$ Wasser in 1 cm^3 Lösung entspricht dies einer Schichtdicke von $6,23\mu$ reinem Wasser. Auch in diesem Fall war die 3μ -Bande der Lösung gegen die mit einer Schichtdicke von 5μ ermittelten Absorptionskurve von reinem Wasser gegen kurze Wellenlängen verschoben. Die Absorptionskurve einer gesättigten NaNO_3 -Lösung deckte sich so weitgehend mit der Kurve von KJ,

daß sie der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet wurde. Matossi und Fesser (a. a. O.) beobachteten im Reflexionsspektrum einer LiNO_3 -Lösung ganz entsprechendes Verhalten der 3μ -Bande; Rao¹⁾ fand, daß die Ramanbande in reinem Wasser von 31° bei 3420 cm^{-1} , von 95° bei 3457 cm^{-1} und in 8 n-NaNO_3 von 31° bei 3463 cm^{-1} lag.

MgCl_2 verbreitert dagegen die 3μ -Bande und verschiebt sie gegen längere Wellenlängen, wie es unter dem Einfluß anderer Erdalkalichloride von Matossi und Fesser (CaCl_2 und Ängström²⁾ (CaCl_2 , SrCl_2) im Reflexionsspektrum gefunden worden ist.

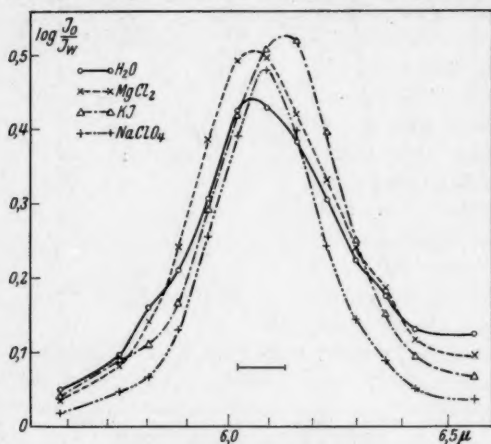


Fig. 9. 6μ -Bande in Lösungen

In reinem Wasser ist die 6μ -Bande (Fig. 9) im Gegensatz zu den Absorptionskurven der Lösungen deutlich unsymmetrisch; bei $5,81\mu$ und $6,37\mu$ sind überdies zwei weitere Maxima angedeutet (letzteres auch in MgCl_2 -Lösung). Ellis und Sorge (a. a. O.) fanden ebenfalls beträchtliche Asymmetrie dieser Bande und vermuten, daß sie nicht eine einfache Bande ist. Bei $5,83\mu$ ist von Plyler und Craven (a. a. O.) eine von der Dicke der absorbierenden Schicht abhängige Bande beobachtet worden. Da die Empfindlichkeit meiner Anordnung nicht gestattete, die Spaltbreite zu verkleinern, konnte diese Bande hier nicht näher untersucht werden. Die offensichtliche Zunahme des Absorptionsvermögens der 6μ -Bande

1) C. S. Rao, Ind. Journ. Phys. 9. S. 195. 1934; Proc. Roy. Soc. Lond. 151. S. 167. 1935.

2) A. K. Ängström, Phys. Rev. 3. S. 47. 1914.

in allen 3 untersuchten Lösungen ist schwierig zu deuten, zumal eine Temperaturerhöhung keine Verschärfung dieser Bande zur Folge hatte. Möglicherweise macht sich hier schon die Eigenabsorption der gelösten Salze bemerkbar.

5. Zusammenfassung

1. Untersucht werden die Absorptionsbanden von flüssigem Wasser bei 3μ , $4,7\mu$ und 6μ .

2. Die 3μ -Bande ist asymmetrisch und scheint sich deshalb bei einer Änderung der absorbierenden Schichtdicke spektral zu verschieben. Trägt man aber statt der Transparenz die Bunsensche Absorptionskonstante gegen die Wellenlänge auf, so ergibt sich, daß ein solcher Effekt nicht vorliegt.

3. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Absorption zeigt, daß die einem Molekülkomplex zuzuordnende $4,7\mu$ -Bande noch bei 84° erscheint. Daraus ist zu entnehmen, daß bei dieser Temperatur noch lange nicht alle Molekülkomplexe depolymerisiert sind, daß flüssiges Wasser auch kurz unter dem Siedepunkt nicht vollständig aus Einzelmolekülen bestehen kann.

4. Auch an diesen 3 Banden läßt sich eine entsprechende Beeinflussung des Wassers durch gelöste Substanzen und durch Temperaturänderungen nachweisen. Kleine Ionen verfestigen die Struktur des Wassers, große wirken strukturauflockernd im Sinne einer Temperaturerhöhung.

Herrn Prof. Dr. W. Gerlach danke ich sehr für manche anregende Diskussion und für die Erlaubnis zur Ausführung dieser Arbeit im Münchener Institut.

München, Physikalisches Institut der Universität, Dezember 1936.

(Eingegangen 5. Dezember 1936)

Die heutigen Werte der Atomkonstanten e und h

Von Rudolf Ladenburg

Vor mehreren Jahren habe ich in diesen Annalen darauf hingewiesen¹⁾, daß die vorliegenden Bestimmungen des Quotienten $h/e^{3/2}$ aus der Rydbergkonstanten, von $h/e^{1/2}$ aus der Grenzfrequenz des kontinuierlichen Röntgenspektrums und von h/e nach verschiedenen Methoden mit den seit 1920 verwendeten Werten von e und h vereinbar sind, genauer gesagt mit

$$e = 4,770 \cdot 10^{-10} \text{ elst.E.} \quad \text{und} \quad h = 6,547 \cdot 10^{-27} \text{ erg/sec,}$$

also auch mit Millikans e -Wert; die große Zahl dieser miteinander übereinstimmenden Untersuchungen spräche daher gegen den Wert $e = 4,80 \cdot 10^{-10}$, der aus der Kristallgitterkonstante und der Bestimmung der Röntgenwellenlängen mittelst Kristallgittern und Strichgittern berechnet ist.

Aus diesem Grunde habe ich auch in dem letzten Ergänzungsband des Tabellenwerkes von Landolt-Börnstein, Roth-Scheel in dem Ende 1934 abgeschlossenen Artikel diese Werte von h und e als die immer noch wahrscheinlichsten angegeben²⁾.

In der Zwischenzeit sind jedoch mehrere neue Arbeiten erschienen, die den sogenannten „Gitterwert“ von e bestätigen. Dadurch wird der Wert von h um etwa 1% vergrößert:

1. Baecklin³⁾, Bearden⁴⁾ und andere⁵⁾ haben übereinstimmend gezeigt, daß die Messungen mit Strichgittern Röntgenwellenlängen liefern, die um $2,5\%$ größer sind als die mit Kristallen gefundenen Werte, wenn man für diese als Gitterkonstante des Kalkspats den Wert $d = 3,0281 \text{ \AA}$ benutzt, der mit Millikans e -Wert berechnet ist. Daher ist die wahre Gitterkonstante des Kalkspats $3,0356 \text{ \AA}$. Baecklin berechnet den wahrscheinlichen Fehler dieses Wertes auf $\pm 0,0008$, Bearden sogar auf nur $\pm 0,00005$, indem er die nahe gleichen Resultate von Baecklin und Soedermann⁵⁾ mit

1) R. Ladenburg, Ann. d. Phys. [5] 16. S. 468. 1933.

2) In Übereinstimmung mit R. T. Birge, Phys. Rev. 40. S. 228. 1932; Science 79. S. 438 (A). 1934.

3) E. Baecklin, Ztschr. f. Phys. 93. S. 450. 1935.

4) J. A. Bearden, Phys. Rev. 48. S. 385. 1935.

5) Z. B. M. Soedermann, Nature 135. S. 67. 1935.

seinen letzten und mit seinen älteren Messungen¹⁾ vergleicht. So ergibt sich nach Bearden²⁾ für die Avogadro'sche Zahl der Wert

$$N = (6,0221 \pm 0,0005) \cdot 10^{23} \text{ per Mol}$$

und für die Elementarladung $e = (4,8036 \pm 0,0005) \cdot 10^{-10}$ elst.E. Ein etwas niedrigerer Wert von e , nämlich $4,799 \pm 0,007$, ist kürzlich von Du Mond und Bollman³⁾ aus Messungen der Beugung von Röntgenstrahlen an äußerst fein gepulverten Kalkspatkristallen erhalten worden, wobei die Wellenlänge den Gittermessungen entnommen und die Dichte der Kriställchen unmittelbar gemessen wurde. Damit werden die Bedenken gegen die Messungen mit großen Kristallen hinfällig — z. B., daß die gemessene mittlere Dichte der Kristalle nicht für die obersten Schichten maßgebend sei, in denen die Röntgenstrahlen gebeugt werden.

Andererseits hat Kellström⁴⁾ in Siegbahns Laboratorium die innere Reibung der Luft Neubestimmt und den Wert

$$\eta = 1834,8 \pm 3,0 \cdot 10^{-7}$$

gefunden, der kürzlich von Bond mit erhöhter Meßgenauigkeit bestätigt wurde⁵⁾ (sein Ergebnis ist $1834,7 \pm 0,8$), während Millikan seiner Zeit $1822,7 \pm 1,1$ fand, und Baecklin und Flemberg⁶⁾ haben nach Millikans Öltröpfchenmethode mit Benutzung des neuen Wertes von η den vorläufigen Wert $e = 4,800 \pm 0,008 \cdot 10^{-10}$ erhalten.

1) J. A. Bearden, Phys. Rev. **37**. S. 1210; **38**. S. 208. 1931.

2) J. A. Bearden (a. a. O.) setzt $N = \frac{M}{2\varphi \Phi(\beta) d^3}$ und benutzt die (für 20°) gültigen Konstanten des Kalkspats $\varphi = 2,71030 \text{ g/cm}^3$, $\Phi(\beta) = 1,09594$, $d = 3,03566$ und $M = 100,078$ sowie die Faradaykonstante $F = 9648,9$; der früher benutzten Gitterkonstante 3,0281 entsprechen dabei die Werte

$$N = 6,067 \cdot 10^{23} \text{ und } e = 4,768 \cdot 10^{-10}.$$

E. Baecklin berechnet

$$N = N_0 \left(\frac{\lambda_0}{\lambda} \right)^3 = 6,020 \cdot 10^{23} \text{ und } e = e_0 \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^3 = 4,805 \cdot 10^{-10},$$

wobei er die der Gitterkonstante 3,0290 entsprechenden Werte $N_0 = 6,0594$ und $e_0 = 4,774$ und seinen Wert $\frac{\lambda}{\lambda_0} = 1,00218$ benutzt.

3) W. M. Du Mond u. Vernon L. Bollman, Phys. Rev. **50**. S. 524. 1936.

4) G. Kellström, Nature **136**. S. 682. 1935.

5) W. N. Bond, Nature **137**. S. 1037. 1936.

6) E. Baecklin u. H. Flemberg, Nature **137**. S. 652. 1936.

Wenn auch die endgültigen Messungen noch nicht vorliegen, so kann doch kein Zweifel sein, daß der wahre Wert von e über $\frac{1}{2}\%$ größer als der von Millikan vor 20 Jahren angegebene und seither allgemein benutzte Wert ist. Einen genauen mittleren Wert aus den vorliegenden Ergebnissen der zwei Methoden anzugeben, scheint mir verfrüht, zumal auch die Verbesserung der Neubestimmung von e aus Zahl und Ladung der α -Strahlen (Regeners Methode), die E. Schopper begonnen hat¹⁾, noch nicht abgeschlossen, jedenfalls zur Zeit noch nicht veröffentlicht ist²⁾.

Es scheint angebracht, vorläufig mit dem Wert

$$e = 4,803 \cdot 10^{-10}$$

zu rechnen, dessen absolute Genauigkeit wohl auf mindestens $\frac{1}{2}\%$ einzuschätzen ist.

2. Da die verschiedenen Methoden zur Bestimmung von Plancks Wirkungsquantum h bekanntlich alle die Kenntnis von e voraussetzen³⁾, muß auch der bisherige Wert von h erheblich abgeändert werden; allerdings führen die verschiedenen Methoden, da sie mit Millikans e -Wert vereinbar waren und e in ihnen mit verschiedenen Potenzen eingeht, auf merklich verschiedene h -Werte.

a) Bohrs Formel der Rydbergkonstante liefert

$$\frac{h}{e^{1/2}} = \left(\frac{2\pi^2}{R_{\infty} \cdot c^2 \cdot \frac{e}{mc}} \right)^{1/2} = (2,2499 \pm 0,0002) \cdot 10^{-11},$$

wenn man die Werte

$$R_{\infty} = 109\,737,42 \pm 0,06 \text{ cm}^{-1},$$

$$c = (2,99774 \pm 0,00011) \cdot 10^{10} \text{ cm/sec}$$

[nach Michelson, Pease u. Pearson⁴⁾] und

$$\frac{e}{mc} = (1,7576_2 \pm 0,00026) \cdot 10^7 \text{ elmag.n.E.}$$

benutzt.

1) E. Schopper, Ztschr. f. Phys. **93**. S. 1; **94**. S. 649. 1934.

2) Außerdem hat J. A. Bearden soeben eine Wiederholung von Millikans Messung von e nach der Öltröpfchenmethode angekündigt (Bull. Amer. Phys. Soc. **11**. Nr. 7, S. 10. Dezember 10. 1936.)

3) Vgl. R. T. Birge, Phys. Rev. (2) **4**. S. 361. 1919; R. Ladenburg, Jahrb. d. Rad. u. Elektronik **17**. S. 94. 1919.

4) A. A. Michelson, F. G. Pease u. F. Pearson, Astrophys. J. **82**. S. 26. 1935.

Der letztgenannte Wert ist der von Birge¹⁾ kürzlich berechnete Mittelwert der gut übereinstimmenden zahlreichen Messungen der letzten Jahre. Durch Einsetzen des obigen Wertes von e ergibt sich

$$h = 6,627 \cdot 10^{-27} \text{ erg/sec}^2$$

mit einer wesentlich von e herrührenden Unsicherheit von etwa 1⁰/₁₀₀.

b) Die Präzisionsmessungen der Grenzfrequenz des kontinuierlichen Röntgenspektrums können in zweierlei Weise ausgewertet werden: entweder verwendet man die übliche Formel für die Berechnung der Kristallgitterkonstante aus Molekulargewicht M , Dichte ρ und Faradaykonstante F und erhält so:

$$\frac{h}{e^{4/3}} = \frac{2 p q \cdot V \sin \Theta \cdot 10^8}{c^2} \left(\frac{M}{2 q F \Phi(\beta)} \right)^{1/2},$$

wobei das Produkt aus Spannung V und sinus des Beugungswinkels Θ im allgemeinen unmittelbar gemessen wird³⁾ und $p \cdot q \cdot 10^8 / c^2$ die Reduktion von internationalen Volt in absolute elektrostatische Einheiten bewirkt; oder man berechnet:

$$\frac{h}{e} = \lambda V \frac{p q 10^8}{c^2}.$$

Die in den älteren Arbeiten über die Grenzfrequenz angegebenen Werte der Wellenlängen λ sind im allgemeinen die mit Kristallgittern bestimmten, die nunmehr nach Baecklin und Bearden (a. a. O.) auf die Strichgitterwellenlängen umzurechnen sind. Dadurch wird implizite natürlich der in Teil 1 angegebene Wert von e eingeführt.

Der Vollständigkeit halber seien hier die Ergebnisse beider Auswertungen mitgeteilt, obgleich sie bei Benutzung unseres Wertes von e nach dem in Teil 1 Gesagten zum praktisch gleichen Werte von h führen müssen⁴⁾:

1) R. T. Birge, Phys. Rev. 49. S. 204. 1936.

2) Fast den gleichen Wert von h (nämlich $6,624 \pm 0,007 \cdot 10^{-27}$) hat Kamekichi Shiba schon 1932 aus dem Strichgitterwert der Röntgenwellenlängen kombiniert mit Bohrs Formel der Rydbergkonstante berechnet (Scient. pap. instit. phys. chem. research 19. S. 97. 1932). Er hat damals als erster auf die Unsicherheit des Millikanschen e -Wertes wegen des verwendeten Wertes der inneren Reibung der Luft hingewiesen.

3) In einigen Arbeiten wird Θ nicht gemessen, sondern es wird auf eine bestimmte Spektrallinie eingestellt, deren Beugungswinkel durch die Präzisionsmessungen in Siegbahns Laboratorium bestimmt ist.

4) Für die Konstanten des Kalkspats sind die oben angegebenen Zahlen eingesetzt; für die Umrechnung von Kristall- auf Strichgitter ist (nach Baecklin) der Umrechnungsfaktor 1,00218 benutzt, falls als Gitterkonstante des Steinsalzes 2,81400 verwendet wurde, die ja der Konstante des Kalkspats 3,0290 entspricht. Beardens Faktor 1,00248 bezieht sich auf die Gitterkonstante 3,0281. Für das Produkt $p q$ ist nach Birge (a. a. O.) 1,00046 gesetzt.

Verfasser	$\frac{h}{e^2} \cdot 10^{14}$	$\frac{h}{e} \cdot 10^{17}$	Bemerkungen
Duane und Mitarbeiter ¹⁾	$\pm 1,7558$ 9	$\pm 1,3752$ 7	Korrigiert nach Kirkpatrick u. Ross ²⁾
Feder ³⁾	$\pm 1,7574$ 9	$\pm 1,3763$ 7	Korrigiert um 0,45% gemäß Feders Angaben am Schluß der Arbeit
Kirkpatrick und Ross ²⁾	$\pm 1,7563$ 2	$\pm 1,3756$ 2	
Schaitberger ⁴⁾	$\pm 1,7585$ 8	$\pm 1,3777$ 6	Korrektion wegen der anscheinend nicht berücksichtigten Austrittsarbeit würde den Wert noch um 0,4 erhöhen
Bollman und Du Mond ⁵⁾	$\pm 1,7576$ 5	$\pm 1,3765$ 3	Nach persönlicher Mitteilung
Mittelwert (gewichtet)	$\pm 1,7569$ 4	$\pm 1,3761$ 3	

Mit Verwendung des Wertes $e = 4,803 \cdot 10^{-10}$ ergibt sich⁶⁾:

$$h = 6,609 \cdot 10^{-27} \text{ erg/sec}$$

mit einer Unsicherheit von höchstens 1‰, die wieder zum weitaus größten Teil von der in e herrührt⁷⁾.

Der Unterschied von fast 3‰ in den beiden angegebenen Werten von h liegt offenbar weit außerhalb der wahrscheinlichen Fehler der verwendeten Methoden, — worauf übrigens Birge in etwas anderer Darstellung bereits hingewiesen hat⁸⁾. Es muß also in einer der beiden Methoden ein erheblicher systematischer Fehler vorliegen, bzw. an einer der verwendeten Formeln eine bedeutende

1) W. Duane, H. Palmer u. Chi-Sun Yeh, Proc. Nat. Acad. Am. 7. S. 237. 1921; Phys. Rev. 18. S. 98. 1921.

2) H. Feder, Ann. d. Phys. [5] 1. S. 497. 1929; [5] 3. S. 276. 1929.

3) P. Kirkpatrick u. P. A. Ross, Phys. Rev. 45. S. 454. 1934.

4) G. Schaitberger, Ann. d. Phys. [5] 24. S. 84. 1935.

5) Vernon L. Bollman u. J. W. M. Du Mond, Bull. Am. Phys. Soc., Dec. 1, 1936.

6) Die beiden Auswertungsmethoden ergeben 6,6084 bzw. 6,6094.

7) F. Kirchner hat in diesen Annalen im Jahre 1932 (Bd. 13, S. 59) gezeigt, daß die zwei damals vorliegenden Messungen der Grenzfrequenz des kontinuierlichen Röntgenspektrums von Duane und von Feder bei Verwendung der Strichgitterwerte der Wellenlängen kombiniert mit Bohrs Formel der Rydbergkonstante auf die Wertepaare

$$e = 4,798 \cdot 10^{-10}, \quad h = 6,615 \cdot 10^{-27},$$

$$\text{bzw. } e = 4,782 \cdot 10^{-10}, \quad h = 6,577 \cdot 10^{-27}$$

führen. Die gleiche Kombination führt mit den oben angegebenen heute vorliegenden Mittelwerten von h/e und $h/e^{3/2}$ auf

$$e = 4,783 \cdot 10^{-10} \quad \text{und} \quad h = 6,582 \cdot 10^{-27}.$$

8) R. T. Birge, Phys. Rev. 49. S. 204. 1936.

Korrektion fehlen. Da bei allen angegebenen Messungen des kontinuierlichen Röntgenspektrums Wolfram als Antikathode benutzt wurde, könnte man einen bisher unbekannten Einfluß des bremsenden Metalls auf die Elektronengeschwindigkeit vermuten, der sich vielleicht bei Verwendung wesentlich verschiedener Metalle als Antikathode offenbaren würde — die dadurch bewirkte Korrektur müßte aber 30—60 Volt betragen!

3. Die übrigen früher (vgl. Anm. 1 S. 458 und Anm. 3 S. 460) besprochenen Methoden sind nicht annähernd so genau wie die in 2. genannten. Wir wollen sie hier deshalb nicht in Betracht ziehen¹⁾. Dagegen werde hier das Ergebnis der kürzlich von St. von Friesen²⁾ in Siegbahns Laboratorium ausgearbeiteten neuen Präzisionsmethode zur Bestimmung von e und h mitgeteilt, die allerdings die Kenntnis der Röntgenwellenlängen voraussetzt und Bohrs Formel der Rydbergkonstante verwendet: Friesen mißt die Beugung von Elektronen an geätzten Bleiglanzkristallen, deren Gitterkonstante mittels Röntgenstrahlen bestimmt ist³⁾. Durch Kombination der relativistischen Formel für die Wellenlänge der Elektronen:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 e m_0 V \left(1 + \frac{e V}{2 m_0 c^2}\right)}} = \frac{\lambda'}{\sqrt{1 + \frac{e V}{2 m_0 c^2}}}$$

mit Bohrs Formel der Rydbergkonstante R_∞ findet er:

$$e = \left(\frac{2}{c}\right)^{1/4} \frac{10^6}{\pi} \frac{V^{3/4} \lambda'^{1/4}}{\left(\frac{e}{m_0}\right)^{1/4}} R_\infty^{1/4} = (4,7963 \pm 0,005) \cdot 10^{-10},$$

wobei er die Werte $R_\infty = 109737,2$, $c = 2,998 \cdot 10^{10}$, $e/m_0 c = 1,7592 \cdot 10^7$ benutzt. Mit den von uns verwendeten Werten:

$$c = 2,99774 \cdot 10^{10} \text{ cm/sec} \quad \text{und} \quad e/m_0 c = 1,7576 \cdot 10^7 \text{ elmag.n.E}$$

ergibt sich:

$$e = (4,797_\pm \pm 0,005) \cdot 10^{-10},$$

und

$$h = (6,615 \pm 0,012) \cdot 10^{-27},$$

ein Wert, der zwischen den in 2a) und 2b) berechneten Werten liegt.

1) Der zuverlässigste dieser Werte ist wohl Lawrences Bestimmung der Ionisierungsspannung des Quecksilbers (Phys. Rev. 28. S. 147. 1926), deren Ergebnis $h/e = (1,3752 \pm 0,0027) \cdot 10^{-17}$ innerhalb ihrer Fehlergrenzen mit dem oben berechneten Wert von h/e übereinstimmt.

2) Sten von Friesen, Nature 135. S. 1035. 1935; Dissertation Uppsala 1935.

3) E. von Zeipel, Arkiv f. Mat., Astron. o. Fysik 25. No 8. 1935.

4. Den Werten $e = 4,803 \cdot 10^{-10}$ und $h = 6,627 \cdot 10^{-27}$, bzw. $6,609 \cdot 10^{-27}$ entsprechen die Werte:

$$\frac{h}{2\pi} = \hbar = 1,0547 \cdot 10^{-27} \text{ cm, bzw. } 1,0519 \cdot 10^{-27} \text{ cm,}$$

$$\frac{h}{mc} = \lambda = 2,425 \cdot 10^{-10} \text{ „ „ } 2,4185 \cdot 10^{-10} \text{ „}$$

und

$$\frac{hc}{2\pi \cdot e^2} = 137,06 \text{ cm, bzw. } 136,69 \text{ cm.}$$

Zusammenfassung

Die neuen Messungen von e nach der Öltröpfchenmethode sind bei Berücksichtigung eines verbesserten Wertes der Luftreibung, in Übereinstimmung mit dem aus den Gittermessungen der Röntgenstrahlen berechneten Werte

$$e = 4,803 \cdot 10^{10} \text{ elst.E.;}$$

die Genauigkeit dieses Wertes ist heute mindestens auf $\frac{1}{2} \cdot 10^0$ einzuschätzen. Benutzt man diesen Wert zur Berechnung von \hbar , so ergibt sich nach Bohrs Formel der Rydbergkonstante:

$$h = 6,627 \cdot 10^{-27} \text{ erg/sec,}$$

während die fünf vorliegenden miteinander übereinstimmenden Präzisionsmessungen der Grenzfrequenz des kontinuierlichen Röntgenspektrums:

$$h = 6,609 \cdot 10^{-27} \text{ erg/sec}$$

liefern.

Der Unterschied dieser zwei Zahlen von fast $3 \cdot 10^0$ liegt weit außerhalb der wahrscheinlichen Fehler der verwendeten Methoden. Die Ursache dieser großen Diskrepanz ist bisher nicht aufgefunden.

Princeton N. J. (U.S.A.), Palmer Physical Laboratory, 20. Dezember 1936.

(Eingegangen 2. Januar 1937)